

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN-MICHEL RONDIER

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

RÉACTIONS DE PARTICIPATION
DANS L'ACÉTOLYSE DE QUELQUES ÉTHERS

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juillet 1966, devant la commission d'examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. A. VIALARD

M. P. MARTINET



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0032

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

JEAN-MICHEL RONDIER

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

RÉACTIONS DE PARTICIPATION
DANS L'ACÉTOLYSE DE QUELQUES ÉTHERS

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Juillet 1966, devant la commission d'examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. A. VIALARD

M. P. MARTINET

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FD

M. ROQUES Maurice : Doyen
M. SAUREL Jean : 1er Assesseur
M. RAOULT Gaston : 2e Assesseur

PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique	T
M.	RAMBAUD René	Chimie	T
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M.	ROQUES Maurice	Géologie - Minéralogie	T
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie Organique	T
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M.	RAOULT Gaston	Physique	T
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T TP
M.	AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique	T
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Melle	BERTHET Ginette	Physique	T TP
M.	LOISEAU Jean	Botanique pure et Appl.	T
M.	COMBE René	Physique	T TP
M.	de PUYTORAC Pierre	Biologie - Zoologie	T
Mme	AVAN Madeleine	Physique	T TP
Melle	DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique	T TP
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale	T TP
M.	SAUREL Jean	Physique	T TP
M.	VIALARD André	Chimie-Physique	T TP
M.	KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BALANZAT Manuel	Mathématiques
----	-----------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	GUILLAUME Marcel	Mathématiques
M.	BATHIER Marcel	Physique
Melle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques

M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie Appliquée
M.	CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	FAIGAS Maurice	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M.	THOMAS Jean	Physique
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques
M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	ISABELLE Didier	Physique
Mme	LE DOUARIN Nicole	Biologie Animale
M.	COLLEAU Jean	Mathématiques
M.	JOYON Louis	Zoologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M.	VO-KHAC-KHOAN	Mathématiques
----	---------------	---------------

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme	CHOPART Marie-Louise
-----	----------------------

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Organique III, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGMARD.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer toute notre reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a guidé constamment nos recherches.

Nous prions Messieurs VIALARD et MARTINET, Professeurs à la Faculté des Sciences, d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du Jury.

Nos remerciements s'adressent également à la Société de Pneumatiques MICHELIN pour son aide financière pendant nos deux premières années de recherche.

Enfin, nous remercions vivement les personnes du laboratoire qui nous ont aidé dans notre travail, ainsi que nos camarades pour leur amitié et leur esprit d'entraide.

INTRODUCTION GENERALE

L'acétolyse des éthers a été étudiée par de nombreux auteurs. R.L. BURWELL Jr⁽¹⁾ a rassemblé, il y a une dizaine d'années, les résultats obtenus.

Le plus souvent, la réaction s'effectue en présence d'un hydracide halogéné, on obtient alors un alcool et un dérivé halogéné, suivant la réaction globale.



Depuis plusieurs années, on étudie au laboratoire la réaction d'acétolyse des éthers, à 25°, dans l'acide acétique utilisé comme solvant, en présence d'anhydride acétique, avec l'acide perchlorique comme catalyseur. Dans ces conditions, la réaction fournit deux esters acétiques, et s'écrit :



Les produits obtenus semblent être plus intéressants que ceux formés précédemment ; de plus, la réaction étudiée peut être utilisée chaque fois qu'une fonction alcool doit être protégée, dans une suite d'opérations de synthèses par exemple.

Un certain nombre d'éthers ont été ainsi étudiés d'une façon systématique et les différents travaux réalisés ont permis de mettre en évidence les résultats suivants :

Dans les conditions de réactions décrites plus haut, deux classes d'éthers peuvent être distinguées. Elles correspondent à deux types différents de coupure.

La première classe comprend des éthers qui réagissent en présence d'anhydride acétique, mais non en l'absence de ce réactif, au moins à la température de 25°.

Pour ces éthers, le mécanisme suivant a été proposé.

- Premier stade : formation du réactif acétylant



En effet, en milieu acétique, l'anhydride acétique, en présence d'acide perchlorique, donne pour la réaction un réactif beaucoup plus actif que l'acide perchlorique lui-même. On admet le plus souvent l'existence du perchlorate d'acétyle $\text{CH}_3\text{C}^+\text{O}, \text{ClO}_4^-$.

- Deuxième stade : formation d'un complexe oxonium entre le perchlorate d'acétyle et l'éther



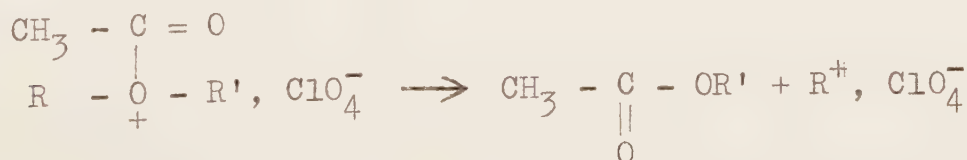
Soit X le complexe ainsi formé, $[\text{X}]$ sa concentration. Nous admettons que les deux réactions précédentes sont équilibrées et que les deux équilibres sont atteints rapidement. Soient K_1 et K_2 les constantes des deux équilibres. On peut alors écrire :

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{C}^+\text{O}, \text{ClO}_4^-]}{[\text{Ac}_2\text{O}][\text{HClO}_4]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{X}]}{[\text{CH}_3\text{C}^+\text{O}, \text{ClO}_4^-][\text{ROR}']}$$

Nous avons donc

$$[\text{X}] = K_1 K_2 [\text{ROR}'] [\text{Ac}_2\text{O}][\text{HClO}_4]$$

- Troisième stade : Coupure de l'oxonium X, réaction lente, de constante k_3 fournissant un ester acétique et un ion carbonium.



Ce troisième stade a été étudié expérimentalement par l'application des lois de Hammett à une série d'éthers méthyliques d'alcools benzyliques substitués. La réaction peut être assimilée à une solvolysé. D'autre part, la coupure, avec racémisation, de l'oxonium formé à partir de l'éther méthylique actif du butanol-2, permet de confirmer le passage par un ion carbonium.

Le carbonium réagit ensuite rapidement avec le solvant acétique.



Le troisième stade contrôle la vitesse, on a donc

$$v = k_3 [X]$$

$$v = k_3 K_1 K_2 [ROR'] [Ac_2O] [HClO_4]$$

En fait, on est amené à utiliser une loi plus complexe que celle d'une réaction du deuxième ordre catalysée par l'acide perchlorique et qu'on écrirait

$$v = k_2 [ROR'] [Ac_2O] [HClO_4]$$

On utilise une loi du type suivant

$$v = \frac{k_2 [ROR'] [Ac_2O] [HClO_4]}{1 + K [ROR']} \quad (1)$$

où l'on introduit la constante K directement reliée à la basicité de l'éther étudié. La signification de cette constante est attribuée à l'équilibre.



Il faut tenir compte de la basicité de l'éther étudié qui capte une partie de l'acide catalyseur suivant l'équilibre précédemment écrit. En présence d'acide perchlorique utilisé comme catalyseur, l'éther joue un double rôle. D'une part, il subit la réaction d'acétolyse, d'autre part il donne un complexe acide-base avec l'acide perchlorique et ralentit de ce fait la réaction.

De plus, à cause des concentrations respectives en éther et en acide, le complexe retient une faible proportion de l'éther, mais une quantité beaucoup plus importante de l'acide. Le calcul rend compte de ce phénomène.

La concentration en acide perchlorique libre $[HClO_4]$ n'est pas égale à la concentration en acide ajouté c . Cette concentration totale c est égale à la concentration en acide libre, à laquelle il faut ajouter la concentration en acide perchlorique associé aux différentes espèces chimiques existantes dans le milieu et qui sont des bases vis-à-vis de l'acide perchlorique.

Ce qui peut s'écrire, d'après les équations chimiques précédentes :

$$c = [HClO_4] + [ROR'H^+, ClO_4^-] + [Ac^+, ClO_4^-] + [R^+, ClO_4^-]$$

Le dernier terme est certainement négligeable, puisque la réaction du carbonium sur le milieu est rapide. On admettra aussi que la concentration en perchlorate d'acétyle est négligeable.

Ces simplifications amènent à écrire :

$$c = [HClO_4] + [ROR'H^+, ClO_4^-]$$

ou encore en tenant compte du précédent équilibre

$$c = [HClO_4] + K [ROR'] [HClO_4]$$

La concentration en acide perchlorique libre est donc égale à

$$[\text{HClO}_4] = \frac{c}{1 + K [\text{ROR}']}$$

C'est cette valeur que nous voyons apparaître dans l'équation cinétique (1) et que nous retrouverons dans les autres expressions de la vitesse (acétolyse sans anhydride acétique).

La deuxième classe comprend les éthers qui réagissent aussi bien en présence d'anhydride acétique qu'en l'absence de ce réactif. Pour l'acétolyse sans anhydride acétique, le mécanisme suivant a été proposé :

- Premier stade : formation de l'oxonium suivant une réaction équilibrée de constante K.



- Deuxième stade : coupure de cet oxonium avec une constante de vitesse k'.



Le carbonium réagit ensuite rapidement avec le milieu.



Pendant le même temps, l'alcool R'OH est plus ou moins rapidement acétylé suivant le milieu.

Le deuxième stade contrôle la vitesse, on peut donc écrire

$$v = k' [\text{ROR}'\text{H}^+, \text{ClO}_4^-]$$

ou encore

$$v = k' K \left[\text{ROR}' \right] \left[\text{HClO}_4 \right]$$

Comme pour la réaction en présence d'anhydride acétique, on sera amené à utiliser une loi de vitesse plus complexe dans laquelle il faudra tenir compte de la basicité de l'éther. On prendra

$$v = \frac{k_1 \left[\text{ROR}' \right] \left[\text{HClO}_4 \right]}{1 + K \left[\text{ROR}' \right]} \quad (2)$$

On peut remarquer une grande analogie entre la réaction avec et sans anhydride acétique, puisque dans les deux cas on a la coupure d'un oxonium avec formation d'un carbonium. Mais dans un cas, l'oxonium est formé avec le perchlorate d'acétyle, dans l'autre avec l'acide perchlorique. On a, dans les deux cas, une réaction $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ac}$ selon la nomenclature d'Ingold.

Pour cette seconde classe d'éthers, en présence d'anhydride acétique, on admet une superposition des réactions d'ordre 1 et 2. Ceci conduit à une loi de vitesse du type suivant

$$v = \frac{k_1 \left[\text{ROR}' \right] \left[\text{HClO}_4 \right] + k_2 \left[\text{ROR}' \right] \left[\text{Ac}_2\text{O} \right] \left[\text{HClO}_4 \right]}{1 + K \left[\text{ROR}' \right]} \quad (3)$$

Les résultats expérimentaux, obtenus pour l'éther méthylique du benzhydrol, permettent de confirmer cette expression. On constate un bon accord entre la valeur des constantes déterminées avec et sans anhydride.

Ces différents résultats ont fait l'objet d'une récente publication⁽²⁾.

Nous avons poursuivi cette étude en orientant notre travail dans deux directions.

Nous avons d'abord déterminé les constantes de vitesse et de basicité d'un certain nombre d'éthers cycliques et non cycliques. En plus des constantes de basicité déterminées en même temps que les constantes de vitesse, nous nous sommes intéressé au problème de la détermination d'un certain nombre de constantes de basicité, d'éthers, d'alcools et de produits basiques divers. Cette étude devait nous permettre d'avancer dans la compréhension de la signification des constantes de basicité.

Ensuite, il nous a semblé intéressant d'étudier les réactions de participation de groupes voisins dans l'acétolyse des éthers. Pour cela nous avons été amené à comparer les valeurs des vitesses, déterminées avec et sans anhydride acétique, ainsi que d'étudier les différents produits de la réaction. Notre choix s'est porté sur des éthers bicycliques dont la fonction éther peut se situer en position axiale ou équatoriale.

En effet, de tels dérivés, qu'on appelle encore Endo ou Exo, ne conduisent pas au même ion carbonium lors d'une solvolysse. On admet généralement qu'il existe, pour le dérivé Exo, une réaction de participation qui est absente pour l'Endo.

En ce qui concerne les éthers non cycliques, nous les avons choisis en fonction des réarrangements qu'ils pouvaient donner lors de l'acétolyse. Ces éthers ont été étudiés moins complètement que les précédents, un certain nombre de mesures reste à faire.

Principalement, nous avons étudié les éthers éthyliques suivants :

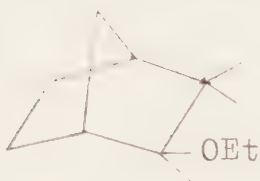
a) - Ethers bicycliques :



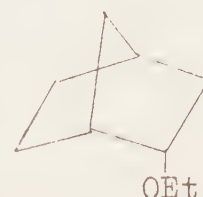
Ether éthylique
de 1'isobornéol



Ether éthylique
du bornéol



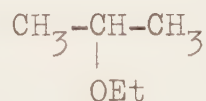
Ether éthylique
de 1'hydrate de camphène



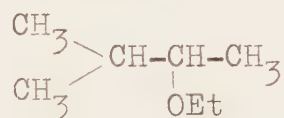
Ethers éthyliques
Exo et Endo
du 2-Norbornéol

b) - Ethers non cycliques

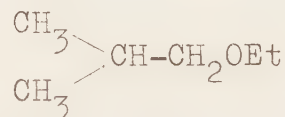
Ethoxy 2-propane



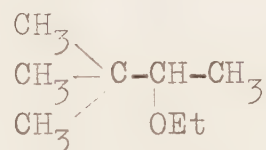
Ethoxy 2-méthyl 3 butane



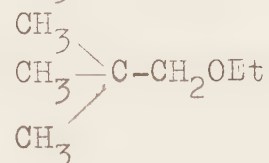
Ethoxy 1-méthyl 2-propane



Ethoxy 3-diméthyl 2-2-butane



Ethoxy 1-diméthyl 2-2-propane



En fin d'exposé, nous donnerons une partie expérimentale.

PREMIERE PARTIE

LES CONSTANTES DE VITESSE ET DE BASICITE

CHAPITRE I

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ET DE BASICITE D'UN CERTAIN NOMBRE D'ETHERS

Dans ce chapitre, nous donnons les résultats des constantes de vitesse et de basicité, avec et sans anhydride acétique, pour tous les éthers étudiés.

A - METHODES DE DETERMINATION ET LOIS DE VITESSE

Les différentes constantes de vitesse k_1 et k_2 et la constante de basicité K sont déterminées à partir des équations cinétiques (1), (2) et (3) proposées dans l'introduction. D'une façon générale, nous utiliserons les lois de vitesse plutôt que les expressions intégrées ; d'autre part, seules les vitesses initiales seront utilisables comme données cinétiques.

En effet, après un certain temps on a, dans le milieu réactionnel, l'éther qui n'a pas encore réagi, son ester acétique, de l'éthanol, son ester acétique et de l'eau. Le milieu est donc perturbé par des corps qui sont des bases vis-à-vis de l'acide perchlorique.

La détermination de k_1 , k_2 , K à partir des lois de vitesse écrites au temps $t = 0$ s'effectue suivant une technique de calcul qui a été publiée récemment⁽²⁾.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, il nous faut distinguer deux cas, suivant que la réaction s'effectue avec ou sans anhydride acétique.

1) - Acétolyse des éthers de la première classe en présence d'anhydride acétique

Il s'agit d'éthers qui se coupent seulement en présence d'anhydride acétique (du moins à la température de 25°, pour des concentrations en acide catalyseur de l'ordre de 10^{-1} mole .l et dans l'espace d'une journée).

Rappelons qu'en présence d'anhydride, c'est l'oxonium formé entre le réactif acétylant et l'éther qui se coupe. La réaction se déroule suivant le mécanisme en quatre stades proposé dans l'introduction.

Dans ces conditions, on utilise pour déterminer k_2 et K la loi de vitesse suivante :

$$v = \frac{k_2 (a - x) (b - x) c}{1 + K (a - x)} \quad (1)$$

qu'on écrit sous la forme

$$V_o = \frac{k_2 a . b . c}{1 + K a}$$

au temps $t = 0$

avec :

- $a - x$ concentration en éther
- $b - x$ concentration en anhydride acétique
- c concentration en acide perchlorique
- a, b concentrations initiales en éther et en anhydride
- x concentrations en esters (AcOR ou AcOR') formés au cours du temps.

Théoriquement, pour chaque éther, deux déterminations obtenues en faisant varier a (Il n'est pas nécessaire de faire varier b) sont suffisantes pour déterminer k_2 et K. En fait, d'autres déterminations permettent des vérifications indispensables.

Tous les éthers non cycliques, ainsi que les éthers éthyliques du bornéol et du Norbornéol-2 endo, ne s'acétolysent qu'en présence d'anhydride acétique. Pour ces différents éthers, la détermination de k_2 et K peut s'effectuer par les deux méthodes de dosage déjà décrites⁽²⁾. En fait, le dosage à l'aniline n'est pas réalisable pour les deux éthers endo, bornylique et norbornylique, précédents. Leur acétolyse est très lente, même avec des concentrations en acide perchlorique relativement importantes. Pour l'éther éthylique du bornéol, on observe un rendement de 30 % au bout de trois jours dans l'acide perchlorique 0,1 N. Or, les solutions d'aniline dans l'acide acétique ne sont pas très stables et le dosage à l'aniline est d'autant plus précis qu'il est réalisé rapidement.

Pour couper l'éther éthylique du bornéol, nous avons pensé opérer à 100°C, en tubes scellés, avec des concentrations en acide catalyseur de l'ordre de 10^{-4} mole.l. Avec cette technique, nous n'avons jamais réussi à obtenir des résultats reproductibles.

En résumé, le dosage à l'aniline a été utilisé pour tous les éthers non cycliques; pour les deux éthers bornylique et norbornylique, nous avons fait appel au dosage par la chromatographie gazeuse. Cette dernière technique nécessite néanmoins, en présence d'anhydride, la détermination préalable de la concentration initiale en anhydride (détermination qui s'effectue par le dosage classique à l'aniline).

Remarque :

Pour déterminer certaines valeurs de k_2 et K , nous avons été amené à utiliser des concentrations en acide perchlorique supérieures à celle de l'éther.

Dans ce cas, la quantité d'éther protoné $\text{ROR}'\text{H}^+$ n'est pas négligeable devant ROR' ; or, à chaque instant, la concentration $(a - x)$ en éther est égale à la concentration en éther libre et à la concentration en éther protoné.

Ce que nous pouvons écrire

$$(a - x) = [\text{ROR}'] + [\text{ROR}'\text{H}^+]$$

d'après l'équilibre :



Nous avons

$$K = \frac{[\text{ROR}'\text{H}^+]}{[\text{ROR}'] [\text{HClO}_4]}$$

donc

$$(a - x) = [\text{ROR}'] + K [\text{ROR}'] [\text{HClO}_4]$$

Soit E la concentration en éther non protoné ; on peut écrire

$$(a - x) = E + KE [\text{HClO}_4]$$

A chaque instant, la concentration totale c en acide perchlorique est égale à la concentration en acide libre, à laquelle il faut ajouter la concentration en acide associée à l'éther. C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} c &= [\text{HClO}_4] + [\text{ROR}'\text{H}^+, \text{ClO}_4^-] \\ c &= [\text{HClO}_4] + KE [\text{HClO}_4] \end{aligned}$$

La quantité d'acide disponible est donc

$$[\text{HClO}_4] = \frac{c}{1 + KE}$$

ce qui donne pour la concentration en éther

$$(a - x) = E + \frac{K \cdot E \cdot c}{1 + KE}$$

Cette équation conduit à une expression du second degré qui nous permet de déterminer E (concentration en éther libre) en fonction du temps. C'est cette valeur de E qu'il nous faut utiliser pour déterminer k_2 et K dans le cas où l'on a : $[HClO_4] > [ROR']$.

2) - Acétolyse des éthers de la deuxième classe sans anhydride acétique

La réaction se déroule suivant le mécanisme en trois stades proposé dans l'introduction. La loi de vitesse utilisée a pour expression

$$v = \frac{k_1 (a - x) \cdot c}{1 + K(a - x)} \quad (2)$$

Elle s'écrit au temps $t = 0$

$$v_0 = \frac{k_1 \cdot a \cdot c}{1 + K \cdot a}$$

Les éthers éthylique, isobornylique et exo-norbornylique subissent ce type de coupure. La méthode de détermination de k_1 et K par le dosage à l'aniline n'est plus possible. On utilise le dosage chromatographique. Théoriquement, deux dosages effectués avec des concentrations différentes en éthers permettent de déterminer k_1 et K.

3) - Acétolyse des éthers de la deuxième classe en présence d'anhydride acétique

Tous les éthers qui se coupent sans anhydride réagissent également en présence de ce réactif. Dans ces conditions, il faut admettre la superposition des deux mécanismes. Pour déterminer les constantes k_1 , k_2 et K, on utilise la loi de vitesse suivante :

$$v = \frac{k_1 (a - x) \cdot c + k_2 (a - x) (b - x) c}{1 + K (a - x)} \quad (3)$$

Les deux méthodes de dosage déjà citées sont utilisées. Ceci nous a d'ailleurs permis de vérifier la bonne concordance des résultats obtenus par l'emploi simultané des deux techniques. Les écarts des pourcentages déterminés en fonction du temps entre les deux méthodes ne dépassent pas 1,5 %.

L'équation (3) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{V}{c(a-x)} = k_1 + k_2(b-x) - K \frac{V}{c}$$

On pose

$$X = (b-x); \quad Y = \frac{V}{c} \quad \text{et} \quad Z = \frac{V}{c(a-x)}$$

On obtient alors

$$Z = k_1 + k_2 X - KY$$

Trois équations sont nécessaires pour déterminer k_1 , k_2 et K . Pour les obtenir, nous utilisons la méthode des moindres carrés. Pour l'éther éthylique de l'isobornéol, le calcul a été fait au laboratoire, pour l'éther exo du Norbornéol, k_1 , k_2 et K ont été déterminés à l'aide d'un calculateur électronique au laboratoire de Calcul de la Faculté.

4) - Cas particuliers :

L'éther éthylique de l'hydrate de camphène s'acétolyse sans anhydride acétique et sans acide perchlorique.

Pour étudier cet éther, nous avons été amené à utiliser une technique de dosage particulière. Le choix de cette technique est lié à la difficulté de préparation de l'éther. Sans aborder maintenant ce problème, disons qu'il est impossible d'utiliser la chromatographie gazeuse pour effectuer le dosage, car l'éther se décompose avec toutes les colonnes essayées.

Finalement, pour obtenir une constante de vitesse approximative et être renseigné sur les produits de la réaction, nous avons utilisé la résonance magnétique nucléaire.

L'éther de l'hydrate de camphène est très réactif, il réagit lentement dans l'acide acétique sans acide perchlorique, à la température ambiante. On observe un rendement voisin de 50 % au bout de 9 heures, alors que l'éther de l'isobornéol ne réagit pratiquement pas après ébullition prolongée dans l'acide acétique.

Le spectre de R.M.N. du camphène dans l'acide acétique nous fournit les renseignements suivants :



- le groupement gem-diméthyle donne deux signaux à 1,01 et 1,05 ppm
- les deux protons vinyliques donnent deux signaux à 4,51 et 4,82 ppm.

Le spectre de R.M.N. de l'éther dans l'acide acétique donne



- pour la fonction éthoxy
un triplet centré à 1,10 ppm
un quadruplet centré à 3,35 ppm
avec la même constante de couplage
 $J = 7$ cps
- pour le groupement gem-diméthyle
deux signaux à 0,90 et 1,0 ppm
- pour le méthyl en α du groupement éther
un signal à 1,12 ppm.

Le spectre de R.M.N. de l'éther dans l'acide en présence ou en absence d'acide perchlorique se transforme en fonction du temps. Il laisse apparaître en plus des signaux de l'éther,

- les signaux du gem-diméthyle du camphène à 1,0 et 1,05 ppm.
 - les signaux des deux protons vinyliques du camphène à 4,48 et 4,70 ppm.
 - un triplet centré à 1,20 ppm et un quadruplet centré à 3,70 ppm avec la même constante de couplage $J = 7$ cps.
- Or, le catalogue Varian indique dans le spectre de l'alcool éthylique un triplet centré à 1,22 ppm et un quadruplet centré à 3,70 ppm ayant une constante de couplage de $J = 7$ cps.

On détermine le temps de demi-réaction en comparant l'intensité des quadruplets des CH_2 de la fonction éther et de l'alcool éthylique, respectivement centrés à 3,35 et 3,70 ppm.

En présence d'acide perchlorique, de l'ordre de 10^{-4} mole.l, l'acétolyse de l'éther est assez rapide, le temps de demi-réaction est d'une heure. Pour déterminer k_1 , nous utilisons la loi de vitesse suivante :

$$v = \frac{k_1(c - x) \cdot c}{1 + K(a - x) + K'x}$$

où K est la constante de basicité de l'éther que nous avons arbitrairement fixée à 2. Nous prenons pour K une valeur moyenne qui correspond aux valeurs trouvées généralement pour les éthers bornyliques.

K' est la constante de basicité de l'alcool éthylique formé pendant la coupure et x la concentration de cet alcool dans le milieu. En effet, dans ce cas particulier, nous ne pouvons plus utiliser les vitesses initiales puisque nous utilisons le temps de demi-réaction. Il faut donc tenir compte de la basicité de l'alcool éthylique présent dans le milieu.

L'intégration de la loi de vitesse précédente donne :

$$(1 + K'a) \cdot 2,3 \log \frac{a}{a-x} + (K - K')x = k_1 \text{ ct}$$

d'où l'on tire la valeur de k_1 .

Lorsque l'on détermine k_1 , on s'aperçoit que le terme en $(K - K')x$ est relativement important, il est négatif ($K' > K$), sa suppression multiplie par deux la valeur de k_1 . La présence d'alcool éthylique est donc un facteur de ralentissement important. On pourrait également tenir compte de l'estérification de l'alcool dans le milieu, cependant nous admettons, étant donné la concentration en acide catalyseur, que cette estérification est lente par rapport à la réaction de coupure.

Sans acide perchlorique, le temps de demi-réaction atteint au bout de 9 heures permet de déterminer une constante de vitesse.

On utilise la loi cinétique intégrée du premier ordre

$$2,3 \log \frac{a}{a-x} = kt$$

on trouve

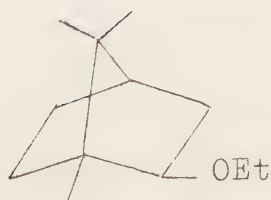
$$k = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

B - RESULTATS

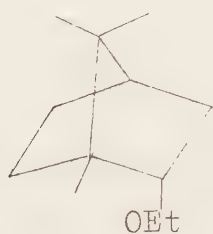
Nous faisons figurer dans les deux tableaux suivants les différentes valeurs de k_1 , k_2 et K obtenues à l'aide des équations cinétiques définies précédemment. Pour les éthers éthyliques de l'isobornéol et de l'exo-norbornéol, nous donnons les deux valeurs de k_1 et de K déterminées avec anhydride acétique (première ligne) et sans anhydride acétique (deuxième ligne). Pour l'éther de l'hydrate de camphène, nous donnons la constante déterminée en présence d'acide perchlorique.

TABLEAU I
Ethers de la série bornylique

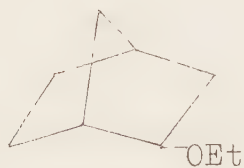
Ethers	k_1 mole ⁻¹ .l.sec ⁻¹	k_2 mole ⁻² .l ² .sec ⁻¹	K mole ⁻¹ .l
A	2,3 . 10 ⁻²	2,2 . 10 ⁻²	1,2
	2,3 . 10 ⁻²		1,1
B	(1,5 . 10 ⁻⁷)	1,2 . 10 ⁻⁴	3,0
C	6,7 . 10 ⁻⁴	0,7 . 10 ⁻²	1,0
	4,8 . 10 ⁻⁴		1,7
D	pas de coupure	1,0 . 10 ⁻⁴	1,7
E	3,5	-	-



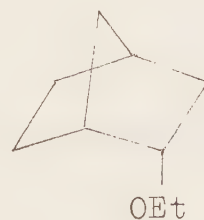
A



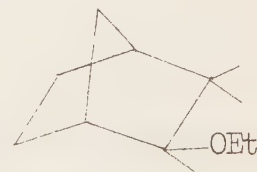
B



C



D



E

TABLEAU II

Ethers non cycliques
(dérivés du propanol et du butanol)

Ethers	k_2 mole ⁻² . l ² . sec ⁻¹	K mole ⁻¹ . l
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OMe} \end{array}$	2,1 . 10 ⁻² (3)	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	2,5 . 10 ⁻²	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OEt} \end{array}$	2,0 . 10 ⁻³	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	6,4 . 10 ⁻²	3,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	4,5 . 10 ⁻²	3,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OEt} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	pas de coupure	

C - COMMENTAIRES DES RESULTATS

Dans ce paragraphe, nous ne commenterons pas les valeurs relatives des constantes de vitesse d'acétolyse des éthers figurant dans les deux tableaux précédents. Ce problème sera abordé dans la seconde partie de notre travail consacrée aux réactions de participation de groupes voisins dans les éthers.

La question des constantes de basicité sera traitée dans le second chapitre de cette première partie. Néanmoins, les valeurs de K obtenues dans les deux séries sont peu différentes et elles correspondent aux valeurs trouvées généralement pour les éthers.

1) - Au sujet du tableau I

nous donnons une valeur de k_1 pour l'éther éthylique du bornéol, alors que cet éther n'est pas classé dans ceux qui se coupent sans anhydride acétique. Cette valeur a été déterminée dans des conditions qui s'écartent de celles utilisées habituellement dans l'acétolyse. Notamment, la concentration en acide catalyseur était d'environ cinq fois supérieure à celle de l'éther. Cependant, nous avons voulu avoir un ordre de grandeur de k_1 pour cet éther. En effet, il est très intéressant de posséder les valeurs des constantes de vitesse des composés endo et exo. Une détermination semblable pour l'éther du Norbornéol-2 Endo n'a pas été possible (pas de coupure après deux semaines).

Il est intéressant de constater qu'il existe une grande concordance entre les vitesses k_1 et les constantes de basicité, déterminées directement (sans anhydride acétique) et indirectement (avec anhydride acétique), par deux méthodes de dosage différentes.

Cet accord confirme en partie la loi de vitesse (3) proposée, dans laquelle nous avons la superposition de deux mécanismes.

Toutefois, on peut remarquer que cet accord est moins bon pour l'éther du 2 Norbornéol Exo. Nous pensons que cela peut provenir du nombre de dosages réalisés pour chaque éther. Pour l'éther éthylique de l'isobornéol, nous avons effectué une trentaine de dosages sur lesquels nous en avons sélectionné douze parmi les plus reproductibles pour appliquer la méthode des moindres carrés. Pour l'autre éther, le calcul a été fait seulement sur cinq dosages sélectionnés à partir de huit essais de coupure.

En ce qui concerne le tableau II

nous donnons à titre de comparaison la valeur des constantes obtenues pour l'éther méthylique du butanol secondaire. Seuls parmi les éthers non cycliques, l'éthoxy 2-méthyl 3 butane et l'éthoxy 3-diméthyl 2-2 butane ont fait l'objet d'une étude cinétique assez complète pour que nous puissions donner k_2 et K . Pour les autres, les valeurs de k_2 obtenues sont approximatives (le nombre de dosages effectués n'étant pas assez grand). L'éthoxy 1-diméthyl 2-2 propane ne se coupe pas dans les conditions utilisées pour les autres éthers de la série (concentration en acide perchlorique de l'ordre de 10^{-2} mole . l).

=====

: CHAPITRE II :

=====

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE DE DETERMINATION
DES CONSTANTES DE BASICITE

A - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, un certain nombre de constantes de basicité ont été déterminées en même temps que les constantes de vitesse.

D'autre part, nous possédions la valeur des constantes de basicité d'un certain nombre d'éthers méthyl benzyliques substitués, déterminées également avec les constantes de vitesse⁽²⁾.

Nous avons mis au point une méthode de dosage qui nous permet d'obtenir directement les constantes de basicité.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par une méthode spectrophotométrique indépendante, nous avons été amené à déterminer les constantes de basicité d'un certain nombre de produits basiques.

B - METHODE CINETIQUE (EFFET ANTICATALYTIQUE)

Si, à un éther qui s'acétolyse sans anhydride acétique, on ajoute un autre éther (ou plus généralement une base) qui ne réagit pas sans anhydride et dont le rôle consiste uniquement à capter une certaine partie de l'acide catalyseur, la vitesse de coupure de l'éther qui réagit est diminuée. Cette diminution doit être d'autant plus importante que la substance ajoutée avec l'éther est plus basique.

La réaction dont on a étudié le ralentissement est l'acétolyse de l'éther éthylique de l'isobornéol. Cet éther présente l'avantage de se couper sans anhydride acétique assez rapidement (on observe un rendement d'environ 60 % au bout d'une heure, avec une concentration en acide perchlorique de l'ordre de 10^{-2} mole.l⁻¹). D'autre part, ses constantes k_1 et K ont été déterminées avec précision. Le nombre de dosages réalisés est important et la concordance entre les valeurs obtenues avec et sans anhydride est bonne.

En outre, l'éther de l'isobornéol se prépare facilement, les produits de la réaction sont bien connus et leur synthèse est facile.

Le ralentissement de la réaction d'acétolyse de l'éther éthylique de l'isobornéol peut être mis en évidence d'une façon assez simple. Il suffit d'ajouter, en même temps que l'éther, une substance basique dans le mélange de coupure.

Les résultats suivants ont été obtenus à 25° avec l'eau et l'alcool éthylique.

TABLEAU III

Substance basique ajoutée en mole/l		a mole/l	c mole/l.10 ⁺²	Rendement de l'acétolyse après 90 min. en %
		0,1205	1,58	72
eau	0,055	0,1123	1,50	63
eau	0,2220	0,1228	1,58	30
EtOH	0,0885	0,0820	1,50	47
EtOH	0,1630	0,0755	1,54	35

Ces résultats mettent en évidence l'importance de la pureté de l'acide acétique utilisé. La moindre trace d'eau ou d'une substance basique quelconque, provoque un abaissement très net du rendement de l'acétolyse. Le problème de la qualité de l'acide acétique sera traité dans la partie expérimentale.

En présence d'une base B ne subissant pas la coupure mais pouvant néanmoins fixer un proton de l'acide perchlorique, on a



Dans ces conditions, l'acide perchlorique de départ (de concentration c) se retrouve dans trois espèces et l'on a :

$$c = \left[\text{HClO}_4 \right] + \left[\text{BH}^+, \text{ClO}_4^- \right] + \left[\text{ROR}'\text{H}^+, \text{ClO}_4^- \right]$$

Cette expression nous conduit à modifier la loi cinétique (2) déjà utilisée par l'introduction, au dénominateur, d'un terme en $K'a'$; où K' est la constante de basicité de la substance ajoutée et a' sa concentration.

Soit :

$$v = \frac{k_1 (a - x) \cdot c}{1 + K(a - x) + K'a'} \quad (4)$$

Au temps $t = 0$, l'expression (4) s'écrit sous la forme suivante :

$$v_0 = \frac{k_1 \cdot a \cdot c}{1 + Ka + K'a'}$$

Connaissant v_0 , k_1 , a , c , K et a' , il est possible de déterminer K' . La détermination de v_0 sera traitée dans la partie expérimentale.

C - RESULTATS ET DISCUSSION DES RESULTATS

1) - Définitions des différentes constantes K

Nous faisons figurer nos résultats dans le tableau IV. Les constantes K sont celles qui ont été déjà publiées⁽²⁾, elles ont été obtenues au cours des calculs donnant les constantes de vitesse des éthers.

En ce qui concerne les valeurs de K' déterminées par notre méthode, nous remarquons que les erreurs relatives sont assez importantes, de l'ordre de 10 %. Deux explications peuvent être avancées.

D'une part, le dosage à la chromatographie gazeuse donne des résultats qui varient légèrement d'un dosage à l'autre, le calcul du rendement par la mesure de la surface des pics n'est pas très précis.

TABLEAU IV

Constantes de basicité de quelques bases

- CH ₂ OMe	K	K'	K _B	K _i ^{BHClO₄}
X = H	5,5 - 4,4	5,7 ± 0,4	1,0 ± 0,2	1,9
mCl		5,2	1,4 ± 0,3	2,8
pCl	5,1	5,8 ± 0,5	1,3 ± 0,3	2,5
pBr	10,9	8,4 ± 0,9	0,6 ± 0,1	1,2
pF	2,5	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,3	3,0
pMe	4,1	4,2 ± 0,5	1,3 ± 0,3	2,6
(C ₂ H ₅) ₂ O		1,8 ± 0,3	0,5 ± 0,1	1,1
H ₂ O		57 ± 6	38 ± 0,4	76 (68)
CH ₃ OH		9,0 ± 1,0	5,8 ± 1,0	11,6 (8,8)
C ₂ H ₅ OH		14,8 ± 1,0	7,9 ± 1,0	15,8 (15)
Acétone		5,4 ± 0,5	2,7 ± 0,5	5,4
Tétraméthylsulfone		7,2 ± 0,5	3,1 ± 0,5	6,3

D'autre part, l'extrapolation de la vitesse de la réaction au temps $t = 0$ conduit à une certaine imprécision.

Les constantes K_B et $K_i^{BHC1O_4}$ ont été obtenues de la façon suivante :

K_B a été déterminé au laboratoire par une méthode spectrophotométrique indépendante utilisant la méthode expérimentale d'HIGUCHI⁽⁴⁾.

Les constantes $K_i^{BHC1O_4}$ ont été obtenues en multipliant par deux les constantes K_B pour des raisons que nous allons indiquer. Pour trois des constantes K_i on a fait suivre la valeur résultant de nos déterminations par celles données par KOLTHOFF et BRUCKENSTEIN⁽⁵⁾.

Rapport entre K_B et $K_i^{BHC1O_4}$

Higuchi définit une constante conventionnelle de basicité K_B qui correspond à l'équilibre

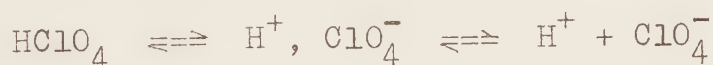


avec

$$K_B = \frac{[BHC1O_4]}{[B][HC1O_4]}$$

Cette constante K_B est utilisable pour donner une échelle de basicité, cependant il faut rappeler les définitions de Kolthoff et Bruckenstein. Ceux-ci considèrent toutes les formes de l'acide perchlorique en solution acétique. On a en effet des molécules non ionisées (notées $HC1O_4$) en équilibre avec des paires d'ions (notés H^+ , ClO_4^-) et des ions dissociés (notés H^+ et ClO_4^-).

On a ainsi les deux équilibres



Et l'on définit, entre autre, la constante d'ionisation

$$K_i^{\text{HClO}_4} = \frac{[\text{H}^+, \text{ClO}_4^-]}{[\text{HClO}_4]}$$

La définition d'Higuchi fait intervenir l'acide perchlorique total, Kolthoff et Bruckenstein définissent une constante dite d'ionisation

$$K_i^{\text{BHClO}_4} = \frac{[\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-]}{[\text{B}] [\text{HClO}_4]}$$

où seul intervient l'acide perchlorique moléculaire. On peut écrire

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+ \text{ClO}_4^-]}{[\text{B}] c_{\text{HClO}_4}}$$

avec pour l'acide perchlorique total

$$c_{\text{HClO}_4} = [\text{HClO}_4] + [\text{H}^+, \text{ClO}_4^-] + [\text{H}^+]$$

en milieu acétique, $[\text{H}^+]$ est négligeable devant les autres termes, on a alors

$$K_B = K_i^{\text{BHClO}_4} \frac{1}{1 + K_i^{\text{HClO}_4}}$$

Kolthoff et Bruckenstein donnent $K_i^{\text{HClO}_4} = 1$.

On obtient ainsi pour K_B

$$K_B = \frac{K_i^{\text{BHClO}_4}}{2}$$

2) - Discussion des résultats du tableau IV

a) - Les valeurs de K et de K' déterminées pour les éthers méthyl-benzyliques substitués sont assez voisines. L'accord le moins bon trouvé pour le pBr (de 11 à 8,5) est cependant acceptable, compte tenu de l'imprécision relative de la méthode. Il semble donc que les deux méthodes cinétiques aboutissent à des résultats comparables.

b) - Si l'on compare les valeurs de K' avec celles déterminées par d'autres méthodes, on constate

- que K' et KB sont assez différents, aussi bien en ce qui concerne les éthers que pour les autres bases étudiées.

- que K' et $K_i^{BHC10_4}$ sont peu différents pour les bases telles que l'eau, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, etc..., mais que pour les éthers la différence reste importante. Dans le plus mauvais des cas (éther para bromo benzylique) le rapport est de 1 à 7, mais le plus souvent, on a un rapport de l'ordre de 2.

En laissant de côté les éthers, on pourrait admettre que la méthode cinétique fournit directement les constantes d'ionisation et que K' est identique à K_i . Cette nouvelle méthode de détermination des basicités semble donc présenter un certain intérêt. Par contre, en ce qui concerne les éthers, il paraît difficile d'imputer les divergences obtenues à l'une ou l'autre des méthodes, étant donné les recoupements indiqués plus haut. Il faudrait alors admettre que les deux méthodes ne fournissent pas les mêmes renseignements et que les éthers se comportent mal dans l'un des cas.

Nous allons néanmoins tenter de donner une explication qui pourrait également expliquer une anomalie déjà constatée.

On avait en effet souhaité trouver, pour les éthers méthyl-benzyliques, une corrélation analogue à celle constatée, dans un domaine voisin, pour les benzylamines, substituées en para et méta⁽⁶⁾. Aucune corrélation satisfaisante pour les constantes K ne peut être trouvée⁽²⁾.

Un travail récent effectué au laboratoire⁽⁷⁾ a montré que les constantes de basicité dépendent de la température. Pour l'éther méthyl-benzylique, on obtient des valeurs de K croissantes jusqu'à 30° et décroissantes au-delà de cette température. On peut supposer que les éthers substitués obéissent à une loi analogue.

Dans ces conditions, et si ce maximum a lieu à des températures différentes pour les divers éthers, il est impossible de trouver une corrélation. En effet, au-delà d'une certaine température, il y a inversion de l'échelle de basicité, comme cela a déjà été constaté pour quelques acides carboxyliques.

D'autre part, les déterminations de KB ont été effectuées à une température non fixée, ce qui, compte tenu des remarques précédentes, peut expliquer les différences constatées.

En conclusion, les valeurs de K', trouvées avec la méthode cinétique basée sur l'effet anticatalytique, donnent des renseignements comparables à ceux déterminés par d'autres méthodes. Pour les éthers, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur. Les différences plus importantes constatées pourraient être imputées aux conditions expérimentales légèrement différentes.

D - ANNEXE

On a pensé, à l'aide d'une équation cinétique du type (4), pouvoir déterminer au cours d'un même dosage une valeur approchée de la constante de basicité de l'eau et de l'alcool éthylique formés dans le milieu pendant la réaction. Il suffisait de connaître, à chaque instant, les concentrations de l'alcool et de l'eau. La concentration de l'alcool est facile à connaître, elle est directement liée à la disparition de l'éther (deuxième stade de la réaction : coupure de l'oxonium $\text{ROR}'\text{H}^+$, ClO_4^-). La concentration en eau, provenant de l'estérification de cet alcool, peut être déterminée par un dosage à l'aide du réactif de Karl Fischer. On constate, en effet, que la concentration en eau dans le milieu augmente en fonction du temps.

On peut écrire au temps t une expression de la vitesse qui tient compte des constantes de basicité de l'eau et de l'alcool éthylique présents dans le milieu.

$$v = \frac{k_1(a - x) \cdot c}{1 + K(a - x) + K_1(x - c_1) + K_2 c_1} \quad (5)$$

où $(x - c_1)$ est la concentration de l'alcool éthylique formé pendant l'acétolyse,

c_1 la concentration de l'eau (obtenue à partir de l'alcool précédent).

Si on appelle Δ la quantité $K_1(x - c_1) + K_2 c_1$ on peut écrire

$$\Delta = K_1 x + c_1(K_2 - K_1)$$

L'équation précédente devient

$$v = \frac{k_1(a - x) \cdot c}{1 + K(a - x) + \Delta}$$

et

$$\Delta = \frac{k_1(a-x) \cdot c}{V} - \left[1 + K(a-x) \right]$$

On peut calculer Δ en fonction du temps, connaissant k_1 , $(a-x)$, c , V et K . Avec les valeurs de Δ ainsi obtenues, on est ramené à un système d'équation à deux inconnues (K_1 et $K_2 - K_1$) facile à résoudre. On obtient à 25°, pour l'alcool éthylique et l'eau, les valeurs suivantes :

$$K_1 = 16 \pm 2 \quad \text{et} \quad K_2 = 67 \pm 3$$

Nous constatons que ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées séparément par la méthode des vitesses initiales. Cependant, les résultats précédents ne sont pas facilement reproductibles (nous avons fait figurer ici les meilleures valeurs obtenues) et il est plus sûr de calculer les constantes K de ces deux bases à l'aide de l'expression (4).

DEUXIEME PARTIE

LES REACTIONS DE PARTICIPATION DE GROUPES VOISINS

DANS L'ACETOLYSE DES ETHERS

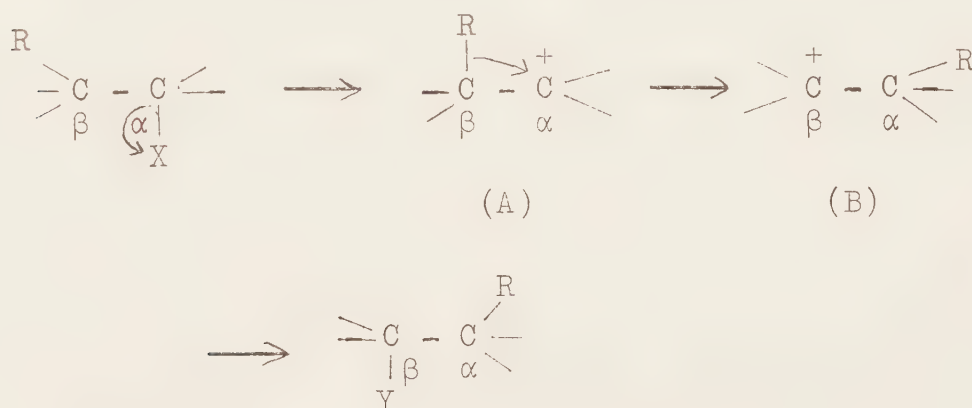
INTRODUCTION THEORIQUE

I -

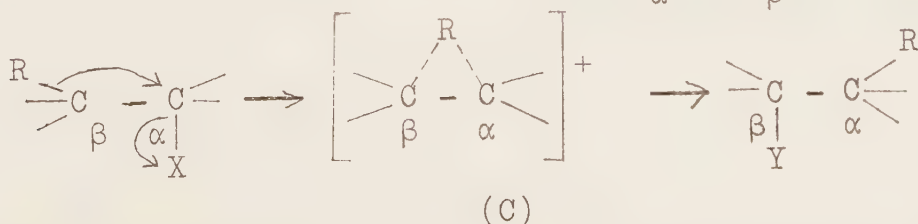
On sait qu'un ion carbonium peut être le siège d'une transposition intramoléculaire, de sorte que le produit de la réaction "normale" est souvent accompagné de composés dont la structure carbonée est différente du composé de départ.

Toutes ces transpositions "du type Wagner-Meerwein" ont pour origine la formation d'un ion carbonium⁽⁸⁾. Elles peuvent s'effectuer par deux mécanismes⁽⁹⁾.

1) - Un mécanisme non concerté qui comporte trois stades distincts séparés dans le temps. Il y a formation d'un ion carbonium (A) qui se transforme en un ion isomère (B) plus stable. On représente ce mécanisme de la façon suivante

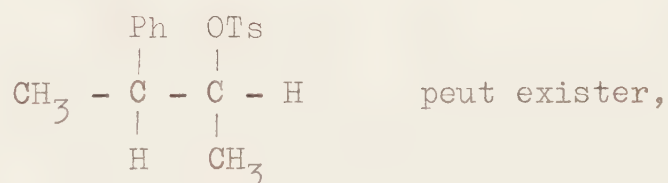


2) - Un mécanisme concerté dans lequel la migration du groupement R accompagne le départ du substituant X. Il se forme un seul cation (C), qu'on peut représenter ponté et dans lequel le groupement migrateur est relié simultanément par des demi-liaisons aux carbones C_α et C_β.

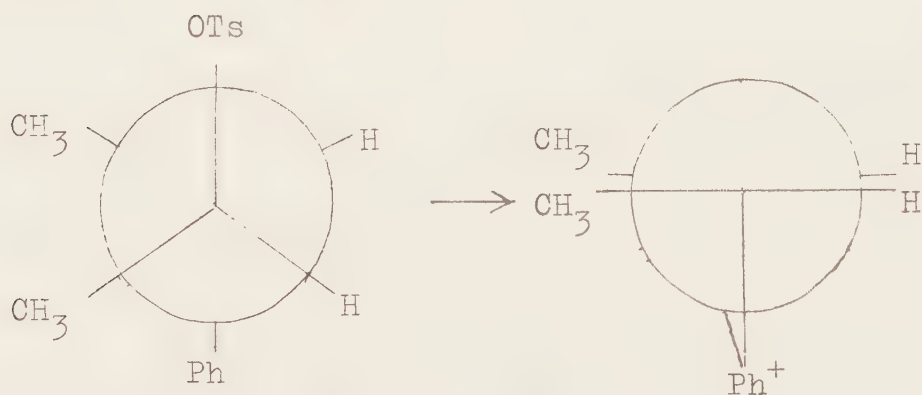


Dans ce cas, la charge positive est délocalisée entre C_α , C_β et le groupement migrateur R ; alors que dans le mécanisme non concerté, la charge positive est localisée en C_α ou en C_β .

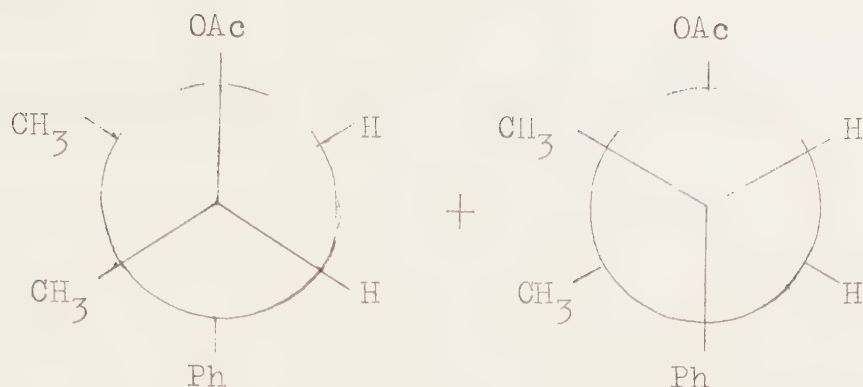
La formation intermédiaire d'ions pontés est invoquée chaque fois que les conséquences stériques des réactions, s'effectuant par l'intermédiaire des ions carbonium, ne sont pas compatibles avec la structure plane des cations simples. Ceci a lieu notamment lorsque la substitution Sn_1 s'effectue avec conservation totale ou partielle de la configuration. Ainsi, dans l'acétolyse du tosylate optiquement actif du phényl-3 butanol-2, il y a rétention de configuration⁽¹⁰⁾.



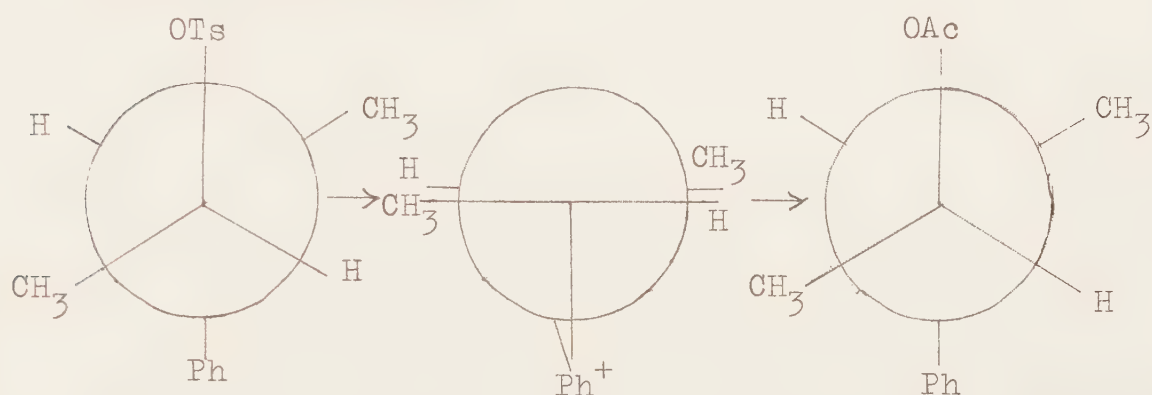
a) - sous la forme thréo active qui conduit à un acétate thréo inactif.



intermédiaire ponté inactif



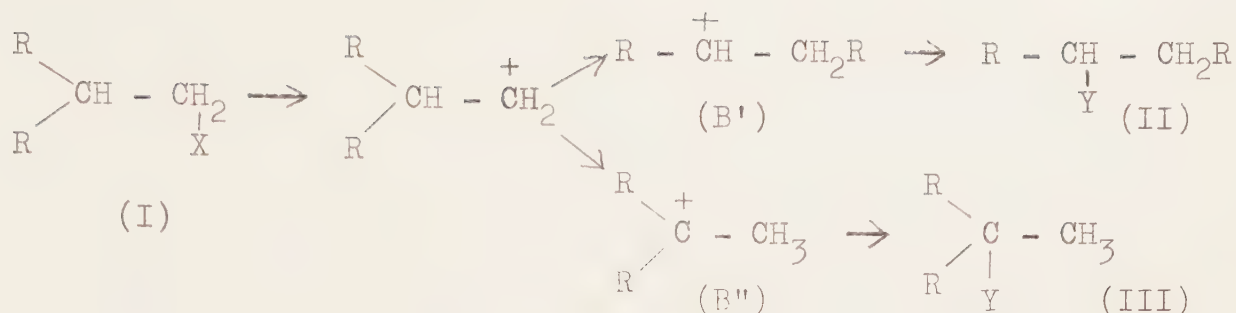
b) - sous la forme érythro active qui conduit à un acétate érythro actif.



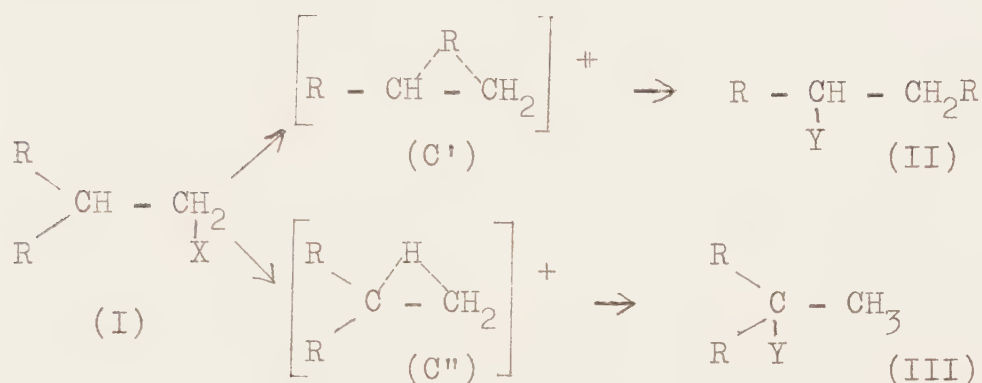
Les deux mécanismes précédents - non concerté et concerté - ont aussi des conséquences cinétiques différentes permettant, dans les cas favorables, de les distinguer.

C'est ainsi que la migration concertée de R entraîne, pour certains composés, une vitesse de réaction plus élevée, par rapport à des composés analogues pour lesquels la réaction a lieu par un mécanisme non concerté.

Si l'on considère des composés de formules générales (I) dans lesquels il n'y a pas d'effets stériques prédominants, ces composés peuvent conduire, par transposition, soit à un produit secondaire (II), résultant de la migration d'un groupement R, soit à un produit tertiaire (III), résultant de la migration de l'hydrogène⁽⁹⁾. Ces deux produits peuvent se former, soit par le mécanisme non concerté



soit par le mécanisme concerté

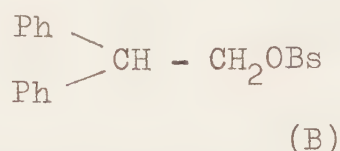
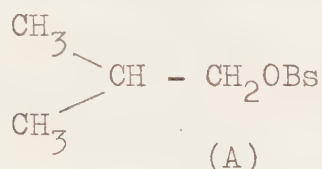


Les aptitudes migratrices des groupements R et de l'hydrogène dans les composés du type (I) dépendent de la nature de R. D'une façon générale, ce sont les groupements aryles qui migrent le mieux, puis vient l'hydrogène et enfin les groupements alcoyles. De toutes manières, l'évolution de la réaction dépend essentiellement de la stabilité relative des deux cations isomères susceptibles de se former B' et B'' dans le mécanisme non concerté, C' et C'' dans le mécanisme concerté.

En l'absence d'effets stériques prépondérants, les ions carbonium sont d'autant plus stables que la charge positive se trouve répartie sur un plus grand nombre de substituants et que ceux-ci sont plus donneurs d'électrons. B'' doit être plus stable que B', parce que les groupements R sont plus donneurs d'électrons que l'hydrogène. Pour la même raison, C' est plus stable que C''. Ainsi, une transposition

rétropinacologique (ou de Wagner-Meerwein) a lieu principalement par le mécanisme concerté, lorsqu'elle entraîne la migration du substituant le plus donneur d'électron et par le mécanisme non concerté, lorsqu'elle entraîne la migration du substituant le moins donneur d'électrons. Ce critère n'est valable qu'en l'absence d'effets stériques, comme par exemple dans le cas des composés du type (I).

On sait que la vitesse d'une réaction S_N1 augmente en fonction de la stabilité de l'ion carbonium intermédiaire. Ainsi, on constate une grande différence de vitesse de solvolysé pour les brosylates suivants

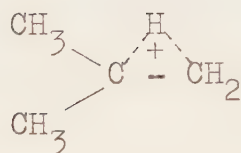


vitesse 1

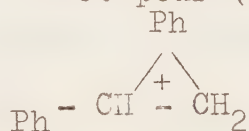
100

Dans les deux composés, il y a participation de groupes voisins, mais dans (A) c'est l'hydrogène qui migre, alors que dans (B) c'est le groupement phényle. On écrira

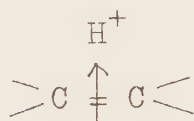
pour (A)



et pour (B)



ce qui est l'équivalent dans les deux cas d'un complexe π



Le cation issu de (B) est plus stable que celui issu de (A), car la délocalisation est plus importante (la charge positive du carbonium est délocalisée avec les électrons π du groupement phényle). Cette délocalisation, ou conjugaison, plus importante pour (B) est responsable de l'augmentation de vitesse de solvolysse.

La participation de groupes voisins, s'effectuant soit par le mécanisme non concerté, soit par le mécanisme concerté, peut avoir trois effets.

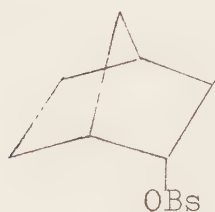
- la transposition
- la rétention de configuration
- l'accélération cinétique des réactions, appelée encore "assistance anchimérique".

II - CAS PARTICULIER DES SYSTEMES BICYCLIQUES

Les systèmes bicycliques du type norbornylique ou bornylique se caractérisent par les données expérimentales suivantes :

1) - La vitesse de solvolysse est toujours plus importante pour les dérivés exo (équatoriaux) que pour les dérivés endo (axiaux). On observe, par exemple, les rapports suivants⁽¹¹⁾

Série norbornylique, à 45°, dans l'acétone aqueuse (75 %)



1



310

Série fenchylique, à 30°, dans l'éthanol

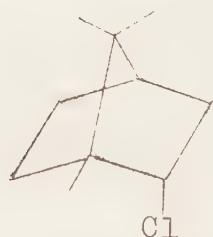


1



710

Série bornylique, à 85°, dans l'éthanol aqueux (80 %)



1



36.000

2) - La racémisation des produits de la solvolysé est plus ou moins importante, mais elle est toujours plus complète à partir des dérivés exo qu'à partir des endo.

exo⁽¹²⁾ Ainsi, dans l'acétolyse du brosylate de norbornyle



le reste d'activité optique est inférieur à 0,05 %, alors que pour le dérivé endo



on obtient un produit exo conservant une activité appréciable (13 % dans les solvants eau-acétone à 75° et 60° et 3 % dans l'acide formique à 25°).

Cependant, certains dérivés exo, optiquement actifs, ne conduisent pas à des produits complètement racémisés⁽¹³⁾. C'est le cas de la désamination nitreuse, dans l'acide acétique, de la norbornylamine



qui fournit 15 % de rétention, et de la décarboxylation, avec le tétracétate de Pb de l'acide du norbornéol exo⁽¹³⁾

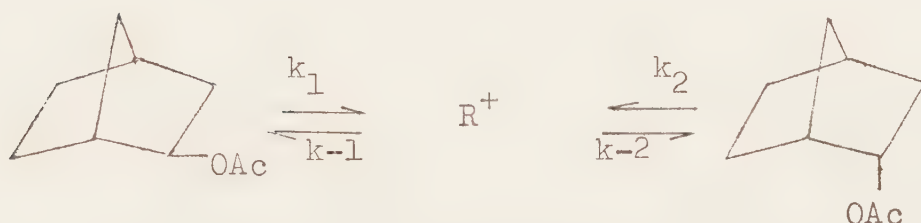


qui fournit un acétate exo avec 43 % de rétention.

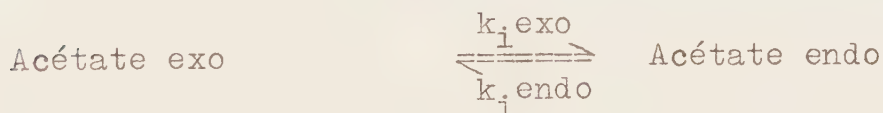
3) - La réaction de solvolyse est hautement stéréospécifique pour les dérivés exo. A partir des dérivés endo, on obtient presque exclusivement des produits exo.

Ainsi, dans la solvolyse à 25° du tosylate de norbornyle exo, 99,99 % d'acétate exo sont obtenus, et à partir de l'endo à 100°, on récupère 99,93 à 99,98 % d'acétate exo⁽¹⁴⁾. Les mêmes résultats ont été obtenus à partir de l'hydrolyse des brosylates de norbornyles exo et endo⁽¹²⁾.

Les équilibres suivants ont été étudiés⁽¹⁴⁾



Les rapports $\frac{k_1}{k_2}$ et $\frac{k-1}{k-2}$ sont déterminés dans l'acide acétique anhydre à l'aide des trois réactions suivantes



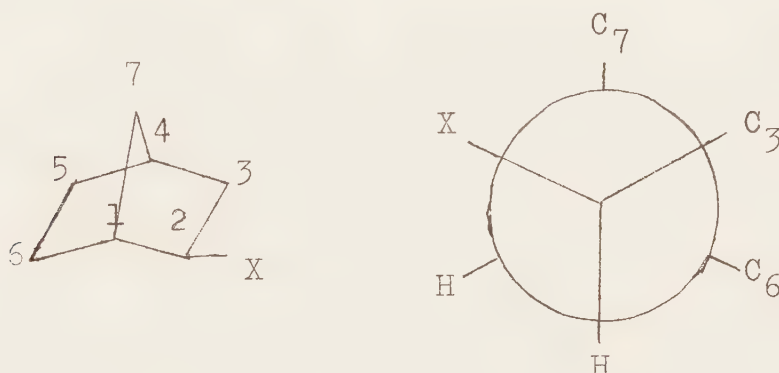
$$\text{à } 25^\circ \quad \frac{k-1}{k-2} = 9.140 \pm 880 \text{ et}$$

$$k_1/k_2 = 1.480 \pm 190.$$

Ces résultats montrent que l'acétate exo possède un état de transition plus stable que l'acétate endo. Ces trois séries de résultats expérimentaux ont fait l'objet de nombreuses discussions ces dernières années. Des explications différentes ont été données.

A - Selon WINSTEIN et ses collaborateurs⁽¹⁵⁾

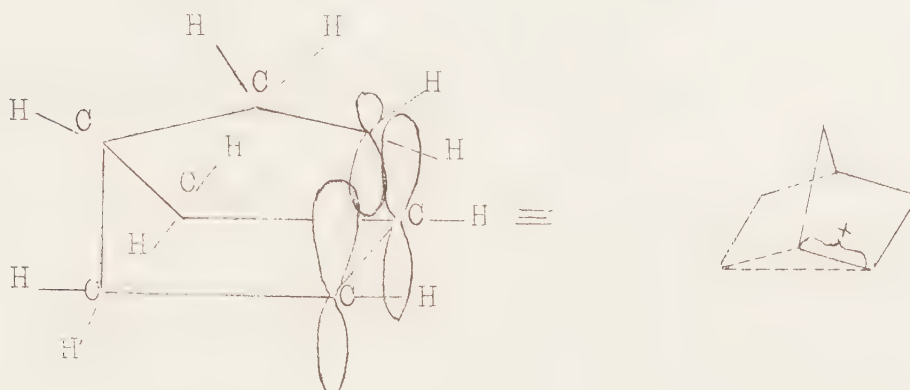
la participation de groupes voisins (assistance anchimérique) est responsable de la plus grande réactivité des dérivés exo. Ceux-ci possèdent la géométrie optimum permettant la participation. Le groupement X qui part et le carbone méthylénique en 6 se trouvent en trans (ils sont dits antiparallèles).



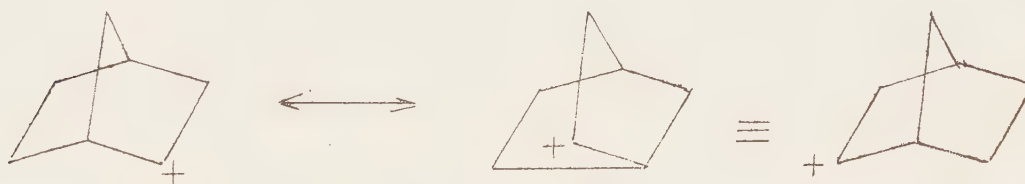
Ces dérivés conduisent à des ions carbonium d'un type particulier appelés ions non classiques ou ions pontés. Dans de tels ions, la charge positive est délocalisée entre les carbones 1 et 2, il y aurait mécanisme concerté et on pourrait écrire



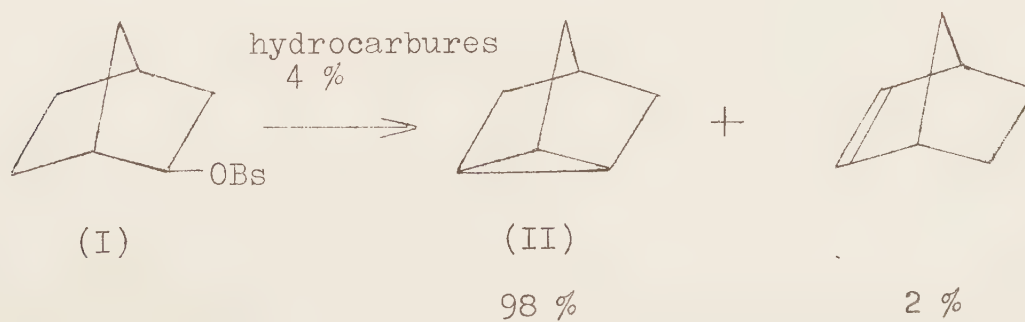
La structure électronique de l'ion non classique est donnée par l'orbitale moléculaire suivante⁽¹¹⁾ :



L'ion non classique précédent est symétrique dans le cas du système norbornylique ; sa formation explique la racémisation des produits obtenus dans la solvolysé des dérivés exo. On peut encore représenter l'ion non classique par le schéma de la mésomérie. Il est intermédiaire entre les deux ions inverses optiques suivants



L'existence de l'ion non classique symétrique explique aussi la formation de nortricyclène (II) dans les produits de la solvolysé du brosylate de norbornyle exo (I)⁽¹²⁾.

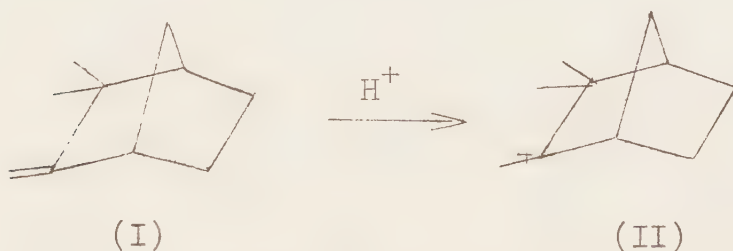


Dans le système bornylique, la forte différence de réactivité entre les dérivés exo et endo est aussi expliquée par la participation et la formation d'ions non classiques à partir des dérivés exo.

On aurait

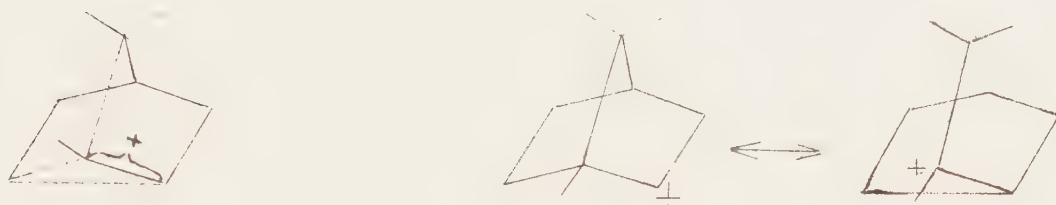


La racémisation, plus ou moins importante, des produits de la solvolysé des dérivés exo peut s'expliquer, dans ce système, en utilisant les résultats obtenus pour le camphène (I). Ce composé a été utilisé comme modèle commode pour étudier la racémisation. En milieu acide, il donne l'ion carbonium (II) suivant

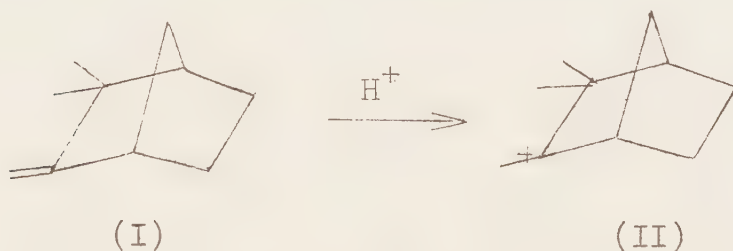


Dans le système bornylique, la forte différence de réactivité entre les dérivés exo et endo est aussi expliquée par la participation et la formation d'ions non classiques à partir des dérivés exo.

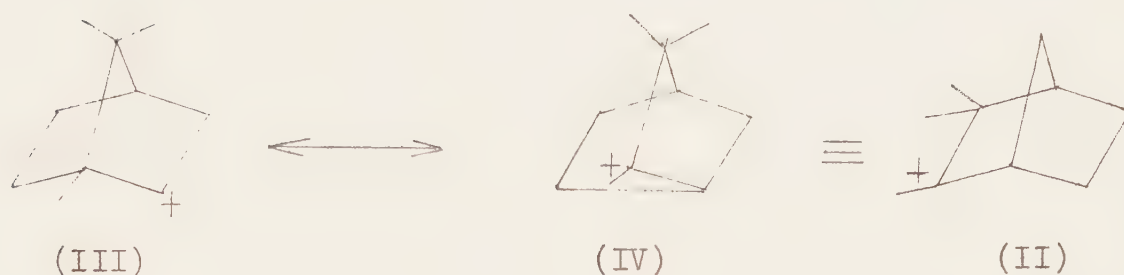
On aurait



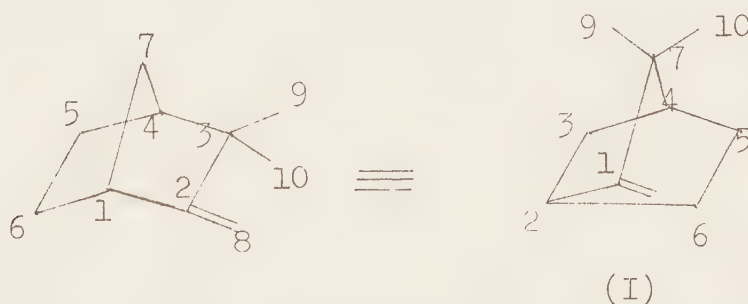
La racémisation, plus ou moins importante, des produits de la solvolysé des dérivés exo peut s'expliquer, dans ce système, en utilisant les résultats obtenus pour le camphène (I). Ce composé a été utilisé comme modèle commode pour étudier la racémisation. En milieu acide, il donne l'ion carbonium (II) suivant



Nous avons vu que le passage, pour un dérivé isobornylique, par un ion non classique permettait d'écrire



L'étude de la racémisation du camphène a été entreprise par différents auteurs⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Ils ont utilisé un camphène marqué par un C^{14} soit en position 8, soit en position 10



Le camphène peut s'écrire sous la forme (I) par référence au système bornylique où le groupement gem-diméthyle est en 7.

Les auteurs sont d'accord pour admettre que la racémisation peut s'effectuer par deux voies distinctes à partir d'un cation commun (II)

a) -- soit par migration 2-6 d'un ion hydrure, ce qui peut s'effectuer par un ion non classique ;

b) - soit par migration des méthyles 9 et 10.

Ces deux mécanismes sont distingués expérimentalement par la distribution en C^{14} obtenue dans le camphène final.

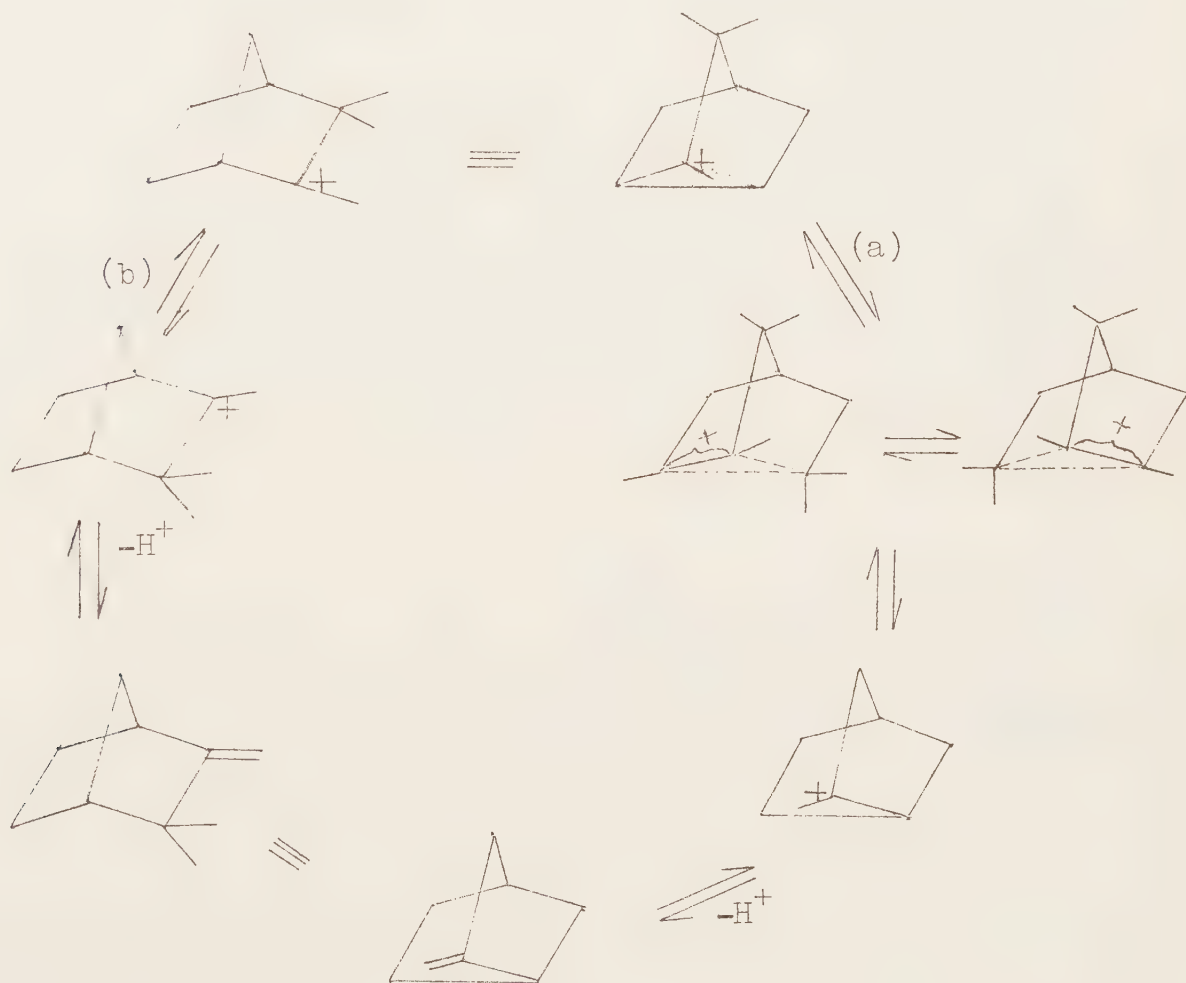


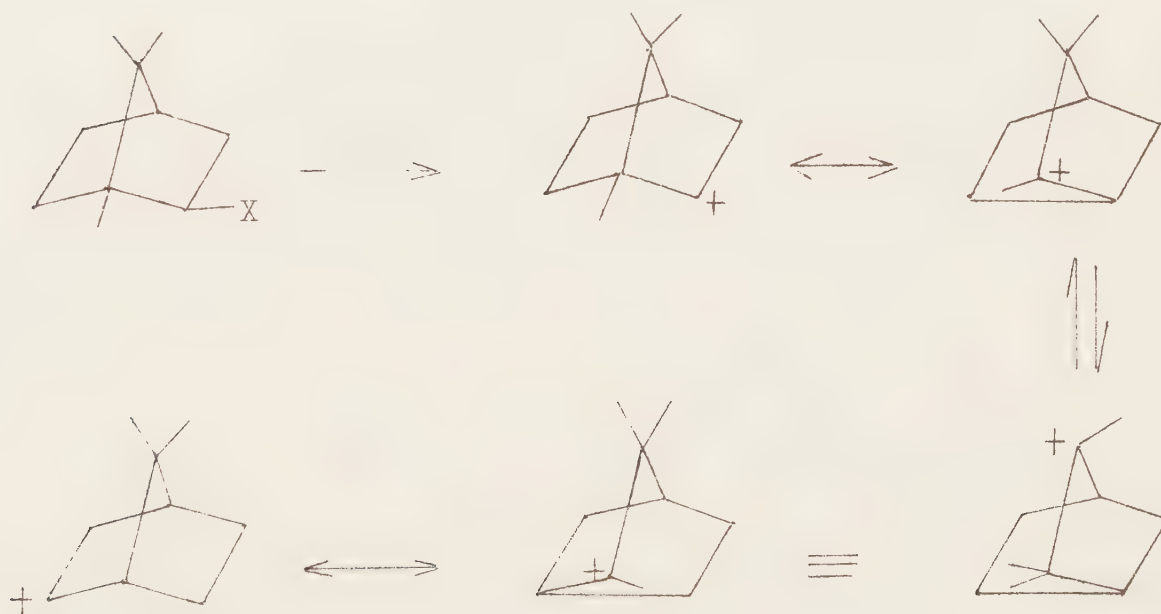
TABLEAU V

Dans le mécanisme (a) il n'y a pas de changement dans la distribution en C^{14} , la contribution de ce mécanisme à la racémisation a été calculée, elle est de 20 %.

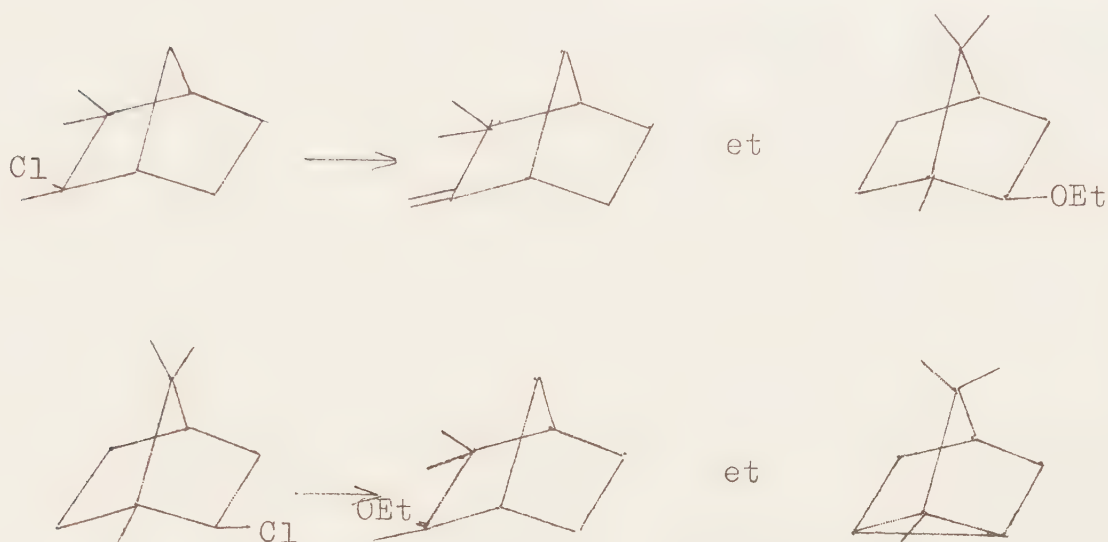
Dans le mécanisme (b), le C^{14} est distribué entre les trois méthyles 8, 9, et 10, la contribution de la migration des méthyles dans la racémisation est de 80 % (22 à 12 % pour le méthyle endo, 58 à 68 % pour le méthyle exo).

On voit donc, d'après ces résultats, que la migration des méthyles est prépondérante dans la racémisation du camphène. La racémisation, plus ou moins importante, observée dans la solvolysé des dérivés bornyliques, peut donc s'expliquer par migration de méthyles.

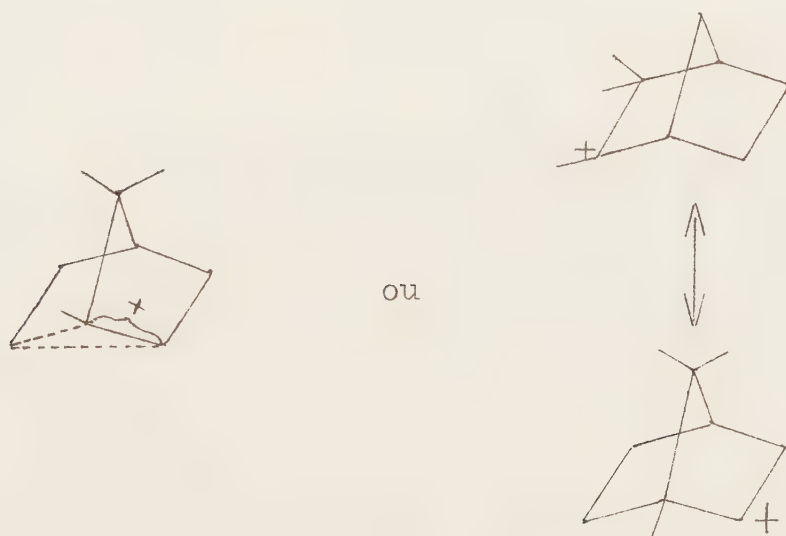
A partir d'un dérivé de l'isobornéol, on pourrait écrire



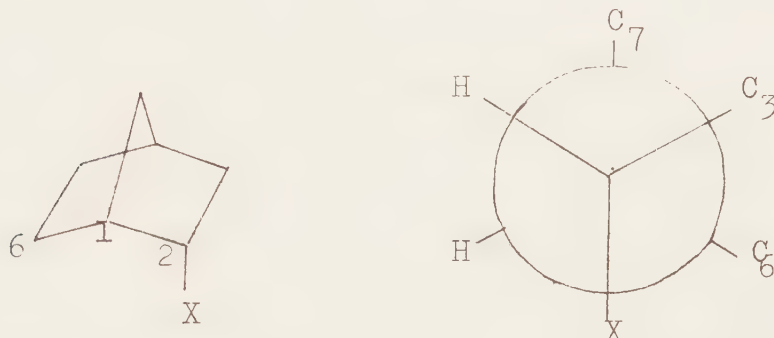
- Un travail récent⁽¹⁹⁾ effectué dans la série bornylique confirme en partie l'existence d'ions carbonium non classiques. L'éthanolise à 35° des chlorures suivants



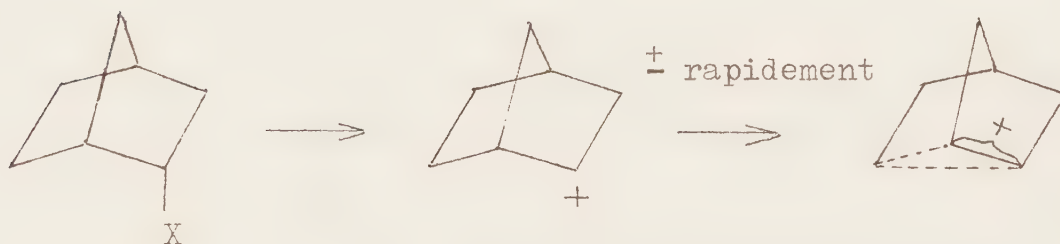
donne des produits en proportion importante (1ère colonne), en proportion minime (2ème colonne). Leur formation permet d'admettre l'existence d'un intermédiaire non classique



- Pour Winstein, un dérivé endo ne possède pas la géométrie optimum permettant la participation⁽¹⁵⁾. Dans ce cas, le groupement X et les carbones en 6 ont une conformation décalée gauche.



La solvolysé d'un tel dérivé conduirait à un ion carbonium où la charge positive serait localisée en 2.



Si la racémisation des produits de la solvolysé, dans la série norbornylique, est liée à l'existence de l'ion non classique symétrique, il faut expliquer pourquoi certains dérivés exo ne se racémisent pas complètement et pourquoi certains dérivés endo conduisent à des produits en partie racémisés.

Ceci ne peut uniquement s'expliquer par le passage par l'ion non classique obtenu à partir de l'exo et par l'ion classique (où la charge positive est localisée sur le carbone 2) obtenu à partir de l'endo.

On peut envisager que les deux dérivés (exo et endo) donnent le même ion carbonium, mais que dans certains cas (dépendant du groupement X qui part, du milieu, de la température etc...) l'ion classique formé à partir du dérivé exo n'a pas le temps d'exister et se transforme instantanément en ion non classique, alors que l'ion classique formé à partir de l'endo se transforme moins rapidement en ion non classique⁽¹²⁾.

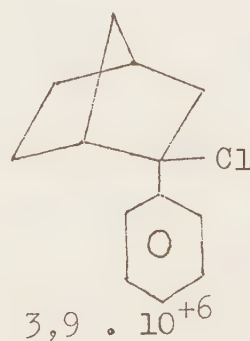
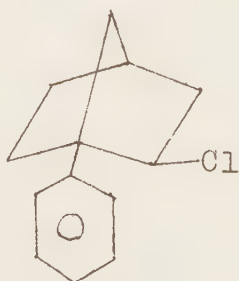
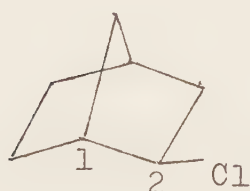
On pourrait donc, à la limite, "piéger" l'ion classique formé à partir d'un dérivé exo. Une tentative, en ce sens, de COREY n'a pas abouti⁽¹³⁾.

Le problème de l'existence des ions non classiques n'est pas simple et l'on comprend que la formation de tels ions soit fortement contestée par BROWN.

B - Pour BROWN et ses collaborateurs⁽²⁰⁾

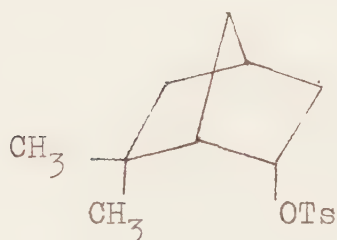
la différence de réactivité entre les dérivés exo et endo n'est pas un critère suffisant pour admettre l'existence d'ions non classiques.

D'autre part, un certain nombre de résultats ne peuvent s'expliquer en faisant appel aux ions non classiques. Si l'on compare la réactivité des chlorures suivants⁽²¹⁾



On ne comprend pas pourquoi, le même substituant placé en 1 et en 2, provoque une telle différence de réactivité. Rappelons que dans l'ion carbonium non classique symétrique, la charge positive est délocalisée entre les carbones 1 et 2.

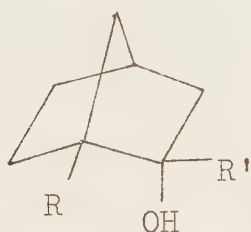
Selon Brown, le rôle des facteurs stériques est très important, dans la différence de réactivité entre les dérivés exo et endo. Ces facteurs stériques interviennent surtout pour le dérivé endo. A la limite, on pourrait envisager que la vitesse du dérivé exo est normale (pas d'assistance anchimérique), mais que celle de l'endo est anormalement lente. Une telle hypothèse n'est pas retenue par Winstein.



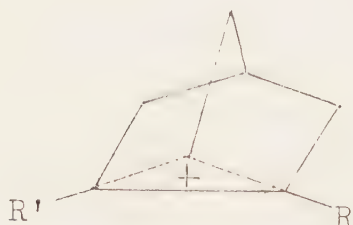
Celui-ci fait remarquer qu'un groupement diméthyle en position 6 provoque une diminution de vitesse voisine de 20 (à 25°), par rapport au même dérivé non substitué⁽²²⁾.

— Enfin, Brown fait remarquer⁽²⁰⁾ que les ions bicycliques ont un

comportement anormal. Ils ne peuvent être complètement solvatés à partir des deux directions exo et endo (on obtient presque exclusivement des produits exo). Pour lui, ceci s'explique si l'on admet que les ions carbonium formés dans les systèmes bicycliques subissent un réarrangement très rapide et très facile. Si de tels réarrangements sont le résultat d'une structure classique, l'ion carbonium doit être rapidement équilibré. Ce raisonnement est en partie confirmé par un résultat de SCHLEYER⁽²³⁾. Celui-ci a étudié les ions carbonium diaryles norbornyliques dérivés de



Il propose, soit la formation d'un ion non classique symétrique du type



soit l'existence d'une tautomérie entre deux ions simples stables rapidement équilibrés.



Sur la base de quatre critères expérimentaux (U.V., R.M.N., mesures thermodynamiques, étude chimique), il conclut en faveur de la tautomérie entre les deux ions carbonium. Schleyer fait cependant remarquer qu'une structure pontée n'est pas à écarter systématiquement pour les dérivés norbornyliques substitués non aryliques.

Le problème des ions classiques et non classiques ne peut être résolu à partir des principaux résultats expérimentaux que nous venons d'exposer. On peut choisir, pour le moment, entre l'ion non classique ponté où la charge positive se trouve délocalisée sur plusieurs atomes de carbone et deux ions carbonium tautomères rapidement équilibrés.

C - SCHLEYER⁽²⁴⁾

apporte une contribution à ce problème, en reprenant les résultats de FOOTE⁽²⁵⁾. Ce dernier a établi une corrélation entre le logarithme de la vitesse de solvolysé d'une vingtaine de para toluènes sulfonates et la fréquence de vibration du carbonyle des cétones correspondantes.

En excluant volontairement les composés pour lesquels la vitesse de solvolysé est anormale, il trouve une bonne corrélation pour les dérivés étudiés. Si l'on place sur ce graphique la valeur expérimentale obtenue pour le tosylate de norbornyle exo, celui-ci se situe nettement au-dessus de la droite ; pour l'endo, la différence avec la droite expérimentale de Foote est aussi positive, mais l'écart est moins important.

Schleyer essaye d'expliquer ces différences de vitesse . Il détermine, à l'aide d'une relation mathématique, où interviennent des termes correctifs dus aux tensions angulaires de liaison, aux effets stériques dans l'état fondamental et dans l'état de transition, aux effets inductifs éventuellement, la vitesse de solvolysé d'un certain nombre de dérivés que Foote avait volontairement éliminés.

- Pour le tosylate de norbornyle endo, la valeur calculée est proche de la valeur expérimentale. Schleyer en déduit que, pour l'endo, il n'y a pas de participation, ou du moins que celle-ci est très faible. Seuls les différents facteurs de conformation et de contraintes stériques sont responsables de l'augmentation de vitesse observée.

- Pour le tosylate de norbornyle exo, la valeur calculée est bien plus faible que la valeur expérimentale. Cependant, elle est plus forte que la valeur déduite de la corrélation de Foote. Par conséquent, pour ce dérivé, les facteurs intervenant dans la solvolysé de l'endo interviennent aussi, mais ils ne sont plus les seuls. Schleyer explique la différence

obtenue entre la valeur calculée et la valeur expérimentale dans le dérivé exo par la participation. Pour l'exo, cette participation est élevée, ce qui suppose le passage par un ion carbonium non classique.

Au contraire, quand l'écart entre les valeurs observées et calculées diminue (cas de l'endo), la participation diminue et la présence d'ions non classiques est moins probable, en tous cas leur énergie est alors comparable à celle des ions classiques.

Pour conclure, on peut dire que l'existence d'ions non classiques dans les systèmes bicycliques (bornylique et norbornylique) permet d'expliquer un certain nombre de résultats, notamment les différences de réactivité constatées entre les dérivés exo et endo.

En ce qui concerne la racémisation des produits obtenus, il faut différencier le système norbornylique du système bornylique et reconnaître que certains résultats ne peuvent s'interpréter qu'en faisant appel à l'ion non classique obtenu à partir de dérivés exo.

Finalement, l'existence d'ions classiques ou non classiques, ou encore d'ions simples rapidement équilibrés, pourrait être fonction de la nature du solvant (pouvoir ionisant), du groupement X porté par le cycle, de la température de la solvolysse par exemple. Dans ces conditions, on comprendrait que les résultats observés ne soient pas tous concordants.

Nous voudrions, pour terminer, aborder rapidement le problème des produits d'élimination obtenus dans une réaction de solvolysse. En effet, parfois en plus des produits de substitution, on obtient, à partir des ions carbonium intermédiaires, des produits d'élimination.

=====

: CHAPITRE I :

=====

REACTIONS DE PARTICIPATION
DANS L'ACETOLYSE D'ETHERS NON CYCLIQUES

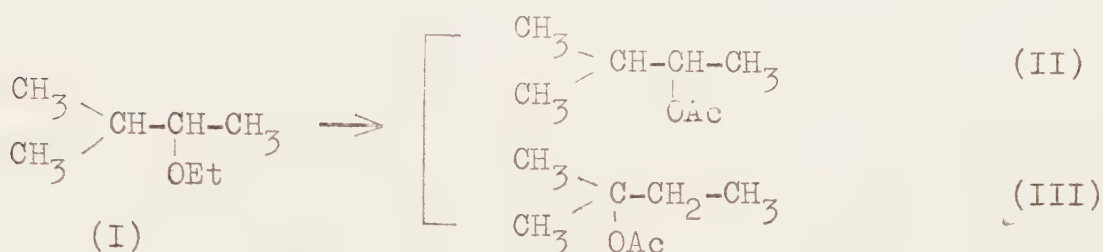
Dans la première partie de notre travail, nous avons vu que les éthers non cycliques ne réagissaient pas sans anhydride acétique.

Deux résultats peuvent renseigner sur l'importance de la participation dans l'acétolyse de ces éthers. Ce sont, d'une part la détermination de la structure des produits obtenus (transposés et non transposés) et, d'autre part, l'étude relative des différentes vitesses de solvolysse. En fait, les différences de réactivité entre les éthers non cycliques sont faibles (de 1 à 3), elles ne nous permettent pas d'envisager l'intervention d'un phénomène de participation.

Les résultats concernant les produits de l'acétolyse fournissent des renseignements plus précis. La détermination des produits de la réaction n'a été réalisée complètement que pour l'éthoxy 2-méthyl-3-butane.

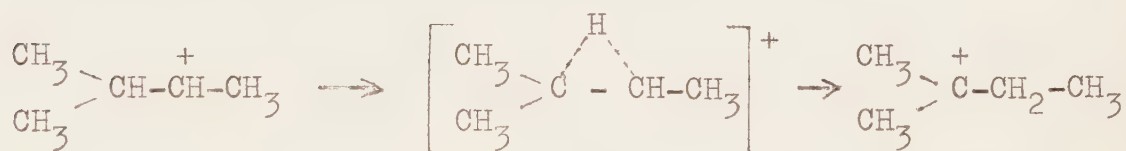
I - L'acétolyse de l'éthoxy 2-méthyl-3 butane (I)

donne principalement deux produits en quantité sensiblement équivalente. Ces produits ont été récupérés et identifiés, à l'aide de leurs différentes constantes physiques et de leur spectre infrarouge, comme étant l'acétate du méthyl-3 butanol-2 (II) et l'acétate d'amyle tertiaire (III).



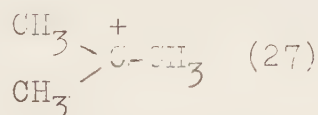
La formation de l'acétate d'amyle tertiaire (III) montre que la réaction d'acétolyse s'effectue en partie par un mécanisme non concerté. Il y a migration d'hydrogène, ou plus exactement d'un ion hydrure.

On écrira ce déplacement de la façon suivante :

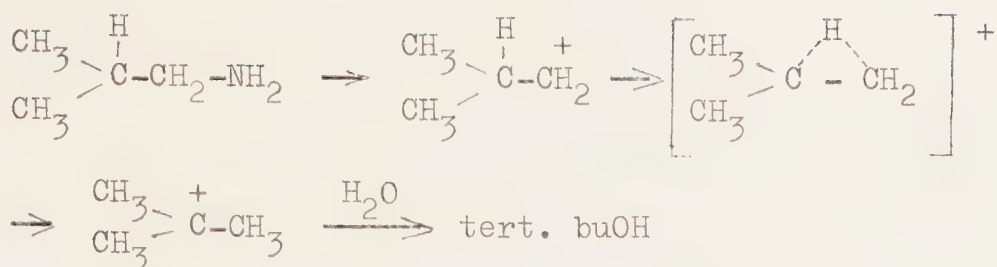


En fait, l'intermédiaire ponté écrit précédemment est plus un complexe activé qu'un intermédiaire stable. La migration d'un hydrure a déjà été observée à partir des composés isobutyliques

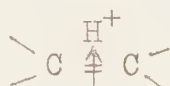
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{X} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 qui donnent principalement des produits dérivés du cation tert-butyle



Ainsi, la désamination nitreuse de l'isobutylamine dans l'eau donne l'alcool tert-butylque.

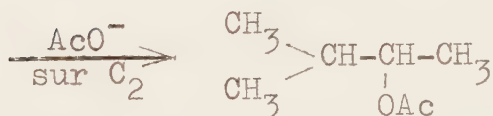
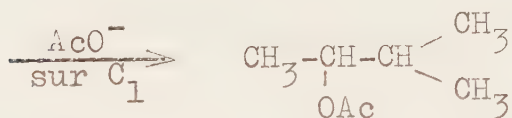
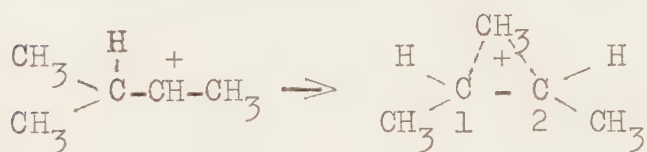


L'ion ponté intermédiaire a été assimilé à un complexe π , analogue à celui qui se formerait dans l'hydrolyse acide d'une oléfine



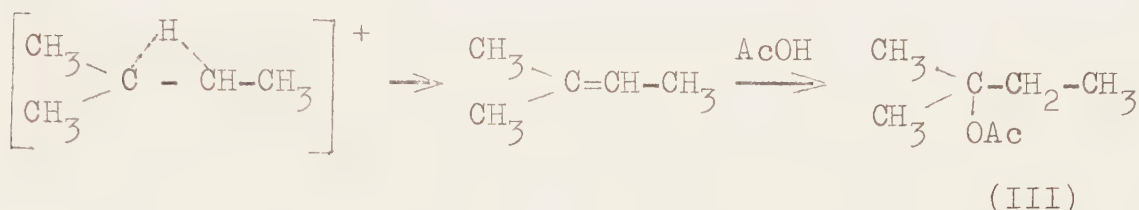
Cependant, il a été démontré que la structure d'un tel complexe et celle d'un cation ponté n'étaient pas strictement équivalente⁽²⁸⁾. Ce sont deux espèces différentes, bien que la position des atomes soit presque la même dans les deux cas.

La formation de l'acétate du méthyl-3 butanol-2 (II) peut s'effectuer par substitution directe à partir de l'ion carbonium initialement formé. Cependant, il ne faut pas éliminer la possibilité d'un mécanisme concerté, qu'on écrirait



Un tel mécanisme ne peut pas être prouvé expérimentalement à moins de prendre des atomes marqués.

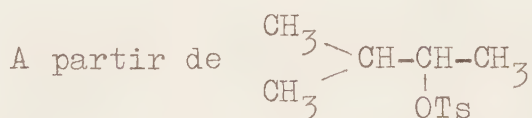
L'acétolyse de l'éthoxy 2-méthyl 3 butane (I) ne semble fournir aucun produit d'élimination. Cependant, on peut envisager une réaction d'élimination-addition qui conduirait à l'acétate d'amyle tertiaire (III).



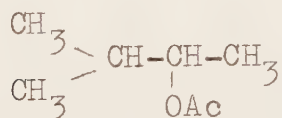
D'autre part, nous avons vérifié que l'acétate du méthyl-3 butanol-2 (II) ne s'isomérisait pas dans le milieu en acétate d'amyle tertiaire (III).

En résumé, l'acétolyse de l'éther (I) pourrait donc être le siège de deux mécanismes concurrents - non concerté et concerté - qui conduiraient aux acétates (II) et (III), mais seul le mécanisme non concerté peut être vérifié expérimentalement.

Il est intéressant de comparer l'acétolyse de l'éther précédent à la solvolysé du tosylate du méthyl-3 butanol-2 dans l'acide acétique à 75° (29).

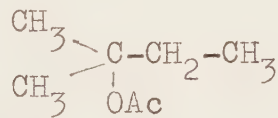


on obtient, en plus des produits d'élimination, les deux acétates (II) et (III)



(II)

3 %



(III)

27 %

Il y a neuf fois plus d'acétate d'amyle tertiaire, mais les deux acétolyses ne sont pas faites à la même température.

Si l'on exclut pour l'éther la possibilité du mécanisme concerté (migration d'un groupement méthyle), un tel mécanisme n'ayant pas été prouvé, on admet par là même que la participation est plus importante pour le tosylate. Cependant, il s'agit plus d'une différence de degré que d'une différence de nature. Autrement dit, dans les deux cas, la réaction évolue plus ou moins complètement vers la formation du dérivé tertiaire.

Signalons que dans l'acide trifluoroacétique utilisé comme solvant, en présence d'acide perchlorique comme catalyseur, l'éther (I) ne réagit pas. Il était intéressant de voir si la nature du solvant influençait le rapport de formation des acétates (II) et (III).

II - L'acétolyse de l'éthoxy-3 diméthyl-2-2-butane (V)

ne donne qu'un seul produit important, l'acétate de l'alcool correspondant (VI)



On n'obtient pas de produits provenant d'un réarrangement. Cependant, pour cet éther, nous avons remarqué, en chromatographie gazeuse, la présence d'un produit mineur que nous n'avons pu isoler. Nous pensons qu'il pourrait s'agir d'un produit d'élimination.

Pour l'éther du diméthyl 2-2 butanol 3, la participation semble donc nulle, puisqu'il n'y a pas de migration de méthyle, du moins en quantités importantes. Cette absence de migration, dans ce cas particulier, permet d'admettre l'absence d'un mécanisme concerté pour l'éther (I) précédemment étudié.

En résumé

- l'éthoxy-3-diméthyl 2-2 butane ne donne pas ou très peu de produits transposés

- l'éthoxy-3-méthyl-2-butane donne

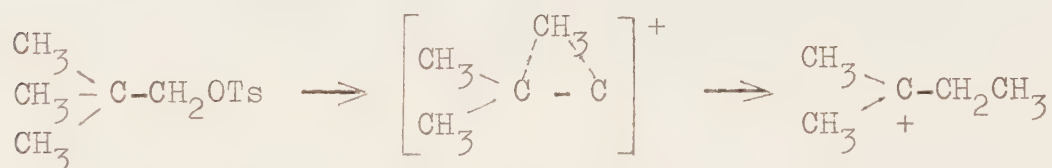
50 % de produits transposés (mécanisme non concerté)

50 % de produits non transposés.

La comparaison du comportement des éthers (I) et (V) confirme qu'un ion hydrure migre plus facilement qu'un groupement méthyle.

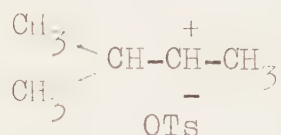
Cependant, on a observé une migration de méthyle dans la solvolysé de nombreux dérivés halogénés et arylsulfonés (26), (11) et (30).

Ainsi, dans la solvolysé du tosylate de néopentyle, il y a participation.

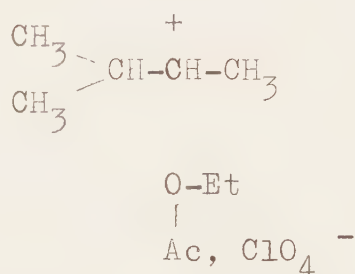


Il apparaît ainsi nettement que les réactions de participation sont moins importantes dans le cas des éthers non cycliques que pour les dérivés halogénés et arylsulfonés correspondants. Ceci semblerait indiquer que les ions carbonium formés à partir de tels composés sont plus stables que ceux obtenus à partir des éthers. On pourrait peut-être trouver une explication de ce phénomène dans les paires d'ions intermédiaires qui donnent naissance aux ions carbonium.

Dans le cas d'un dérivé arylsulfoné (-OTs ou -OBs), on peut écrire



alors que pour un éther, l'oxonium donne



On voit que ces deux paires d'ions ne sont pas identiques, ceci pourrait se traduire par un comportement différent lors de la réaction d'acétolyse. On fait appel à l'existence de paires d'ions non identiques pour expliquer le comportement différent des dérivés arylsulfonés et des amines. Dans les réactions de désamination, les ions carbonium formés sont presque libres et ainsi considérablement plus réactifs⁽²⁷⁾.

L'acétolyse des éthers conduit ainsi à une nouvelle espèce de carbonium différente de celles étudiées jusqu'ici.

=====

: CHAPITRE II :

=====

REACTIONS DE PARTICIPATION DANS L'ACETOLYSE
DES ETHERS BORNyliQUES ET NORBORNyliQUES

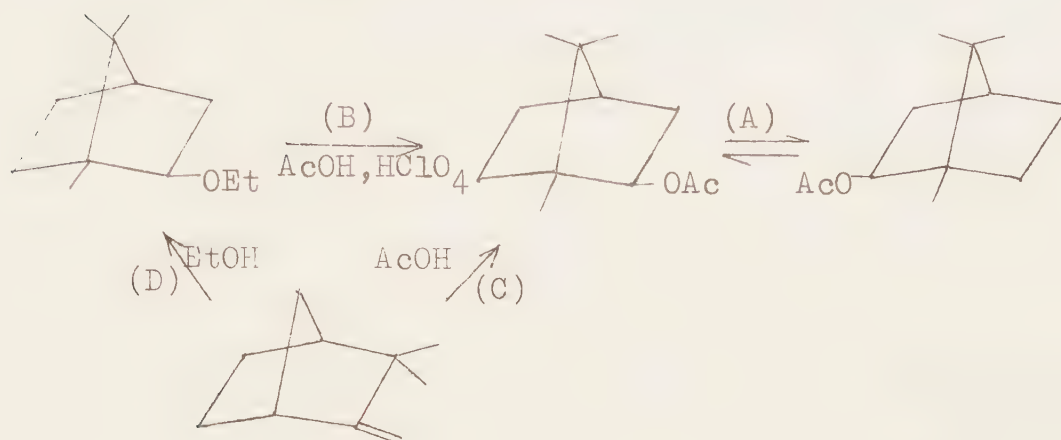
On a vu dans l'introduction théorique que les dérivés de la série bornylique subissaient des réarrangements ayant fait l'objet de nombreuses études. Après avoir constaté un réarrangement au cours de l'acétolyse de l'éther méthylique du méthyl-3 butanol-2, nous avons entrepris l'étude de l'acétolyse d'éthers de la série bornylique et norbornylique.

Nous avons abordé la question sous trois aspects différents :

- taux de racémisation au cours de l'acétolyse.
- Deutération des produits de la réaction quand le milieu contient CH_3COOD .
- Réactivité comparée des dérivés exo et endo.

A - TAUX DE RACEMISATION AU COURS DE L'ACETOLYSE DE L'ETHER ISOBORNyliQUE

Les réactions suivantes ont été étudiées



1) - Racémisation de l'acétate d'isobornyle dans les milieux d'acétolyse (réaction (A))

Avant de déterminer le taux de racémisation de la réaction (B), il était intéressant de connaître la vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle. Les essais ont été faits en présence et en l'absence d'anhydride acétique.

La racémisation de l'acétate d'isobornyle (réaction (A)) peut être représentée par l'équilibre suivant :

	Lévogyre	<u><u>$\xrightleftharpoons{k \text{ racémisation}}$</u></u>	Dextrogyre
concentrations	a - b	b	t = 0
-	a - b - x	b + x	t

L'équation de la vitesse s'écrit, si l'on admet une réaction du premier ordre catalysée par l'acide perchlorique

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1 (a - 2b - 2x) \cdot c$$

L'intégration donne

$$2,3 \log \frac{a - 2b}{a - 2b - 2x} = 2k_1 \cdot t \cdot c$$

c représente la concentration en acide perchlorique dans le milieu.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Racémisation de l'acétate d'Isobornyle

Les valeurs des pouvoirs rotatoires sont données par rapport à la raie J du mercure ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$)

Milieu	Concentration en acétate en vol.	Temps en min.	$[\alpha] \text{ } ^\circ \text{ J}$	k_1 $\text{mole}^{-1} \cdot \text{l.} \cdot \text{sec}^{-1}$
AcOH	5 %	0	- 1,40°	$\simeq 0,8 \cdot 10^{-3}$
Ac ₂ O		100	- 1,25°	
HClO ₄		315	- 1,05°	
(c = 10 ⁻²) mole/l		360	- 1,0 °	
AcOH	5 %	0	- 2,45°	$0,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
HClO ₄		60	- 2,0 °	
(c = 1,5.10 ⁻²)		115	- 1,75°	
mole/l		220	- 1,55°	
		330	- 1,40°	

Les résultats du tableau VI nous permettent de faire les trois remarques suivantes :

a) - La vitesse de racémisation semble indépendante de la présence de l'anhydride acétique dans le milieu.

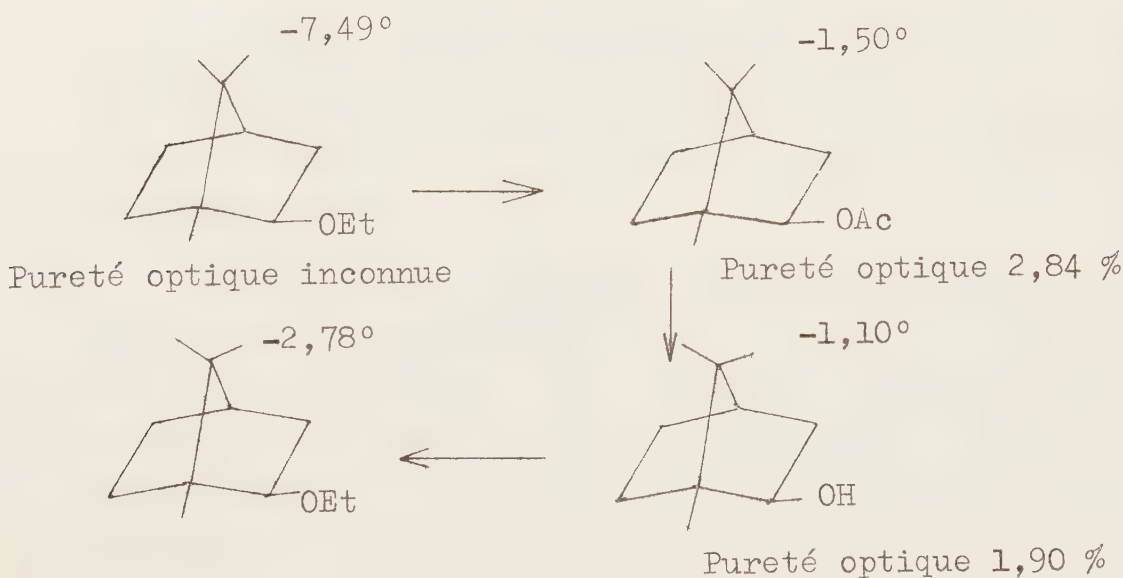
b) - Cette vitesse est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la racémisation de l'acétate de norbornyle⁽¹⁴⁾. A 25°, dans l'acide acétique, en présence d'acide perchlorique, on trouve

$$k = 0,30 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

c) - La vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle dans les milieux d'acétolyse est lente par rapport aux vitesses des réactions qui conduisent à l'acétate (réactions (B) et (C)) comme nous le verrons par la suite.

2) - Racémisation dans l'acétolyse de l'éther isobornylique (réaction (B)).

L'éther isobornylique est préparé par addition d'alcool éthylique au camphène. Cette addition s'accompagne d'une racémisation et l'on obtient un éther dont la pureté optique est inconnue. Le taux de racémisation dans l'acétolyse de l'éther est schématisé dans le tableau suivant



Taux de racémisation :

$$\frac{7,49^{\circ} - 2,78^{\circ}}{7,49^{\circ}}$$

Ce taux de racémisation a été déterminé en présence et en l'absence d'anhydride acétique. Nos résultats sont regroupés dans le tableau VII.

TABLEAU VII
Racémisation dans l'acétolyse de l'éther isobornylique

Milieu d'acétolyse	concentration en éther mole/l.	temps de réaction en min.	Avancement de la réaction	$[\alpha]_J$ Ether Acétate	Taux de racémisation des esters
AcOH 1000 cc				-7,49°	
Ac ₂ O 50 cc	0,14	100	50 %	-1,50°	63 %
HClO ₄ 1 cc				(-2,78°)	
AcOH 1000 cc				-7,05°	
HClO ₄ 1,5 cc	0,14	145	52 %	-1,44°	62 %
				(-2,67°)	

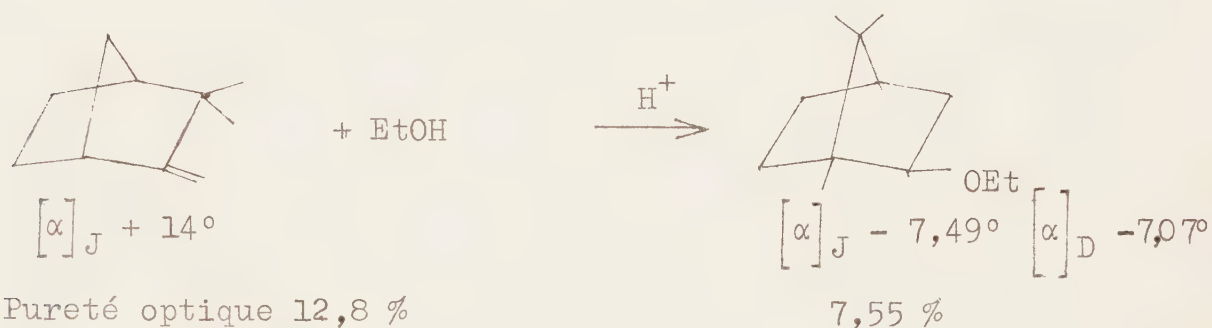
- Dans les réactions d'acétolyse précédentes, nous nous sommes arrêté à un degré d'avancement de la réaction voisin de 50 % . Nous avons ainsi récupéré, en plus de l'acétate, l'éther de départ. Le pouvoir rotatoire de l'éther récupéré n'est pas modifié.

- Etant donné la précision des mesures, nous admettons que les taux de racémisation sont déterminés à ± 1 %. Dans ces conditions, on remarque que l'absence d'anhydride acétique ne modifie pas le pourcentage de racémisation. Ce résultat mérite d'être souligné, car en présence d'anhydride les deux oxoniums se forment et leur vitesse de coupure est différente.

- Dans la détermination des taux de racémisation précédents, il n'est pas nécessaire de tenir compte de la racémisation de l'acétate d'isobornyle dans le milieu.

Résultat annexe

Nous avons déterminé (voir plus haut) le pouvoir rotatoire de l'éther isobornylique préparé à partir du camphène (réaction D)



La réaction d'addition de l'éthanol au camphène s'est donc effectuée avec un taux de racémisation de 41 %. Par ailleurs, la littérature donne, pour l'éther isobornylique, le pouvoir rotatoire suivant $[\alpha]_D = 26,5^\circ$. Nous sommes amené à modifier cette valeur. En tenant compte du fait que la pureté optique est de 7,55 %, nous donnons un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé

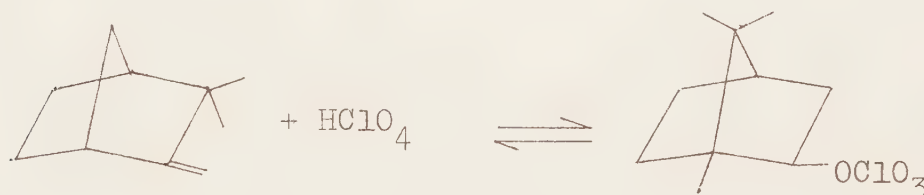
$$[\alpha]_D^{20} = - 92,55^\circ$$

Les résultats du tableau VII n'ont pas de signification par eux-mêmes, on peut simplement noter que la racémisation est importante, mais non totale. Il était intéressant de comparer ces résultats avec le taux de racémisation dans la réaction d'addition de l'acide acétique au camphène.

3) - Racémisation dans l'addition d'acide acétique au camphène (Réaction (C))

La réaction a été faite en présence et en l'absence d'anhydride acétique. Sans anhydride, nous avons cherché à connaître la vitesse de la réaction. Cette vitesse ne peut qu'être déterminée approximativement, car il est très difficile d'obtenir de l'acétate d'isobornyle avec un rendement inférieur à 70 %.

Si on arrête la réaction d'addition rapidement, c'est-à-dire au bout de 5 à 6 minutes, on récupère un mélange de camphène et d'acide acétique. Une décomposition étant observée lors de la distillation, nous pensons qu'en début de réaction il se forme une petite quantité de perchlorate d'isobornyle, suivant une réaction équilibrée.



A la distillation, ce perchlorate redonnerait le camphène et l'acide perchlorique qui pourrait catalyser la réaction de décomposition de l'acétate d'isobornyle en camphène et en acide acétique.



Le tableau VIII donne les pouvoirs rotatoires des échantillons d'acétate d'isobornyle obtenus dans diverses réactions d'addition.

TABLEAU VIII

TAUX DE RACÉMISATION DANS L'ADDITION D'ACIDE ACÉTIQUE AU CAMPHÈNE

Milieu d'acétolyse	concentration en camphène en mole/l	Temps de réaction en min.	Avancement de la réaction	$[\alpha]_D$ et pureté Camphène Acétate	taux de racémisation	vitesse de la réaction d'addition
AcOH 1000 cc						
Ac ₂ O 50 cc	0,294	180	≈ 100 %	+ 14° - 1,68°	75 %	
HClO ₄ 1,5 cc				(12,8 %) (3,18 %)		
AcOH 1000 cc		15	≈ 69 %	+ 14° - 2,20° (4,16 %)	67 %	
		30	≈ 91 %	+ 14° - 1,76° (3,33 %)	74 %	≈ 1,3
HClO ₄ 1,5 cc	0,294	125 *	≈ 100 %	+ 14° - 1,60° (3,03 %)	≈ 76 %	mole.l ⁻¹ .sec ⁻¹
		180 *	≈ 100 %	+ 14° - 1,40° (2,65 %)	≈ 79 %	

* Ces deux valeurs sont obtenues par extrapolation

On peut dégager plusieurs constatations des résultats exposés :

- La réaction d'addition d'acide acétique au camphène est rapide par rapport à la réaction d'acétolyse de l'éther.

- La présence d'anhydride acétique ne semble pas modifier le taux de racémisation. Pour un temps de réaction équivalent (180 minutes), les taux sont de 75 % (en présence d'anhydride) et de 79 % (sans anhydride). Ces deux valeurs sont voisines. Comme nous l'avons déjà vu au paragraphe précédent, il n'est pas nécessaire de faire intervenir la racémisation de l'acétate d'isobornyle dans le milieu.

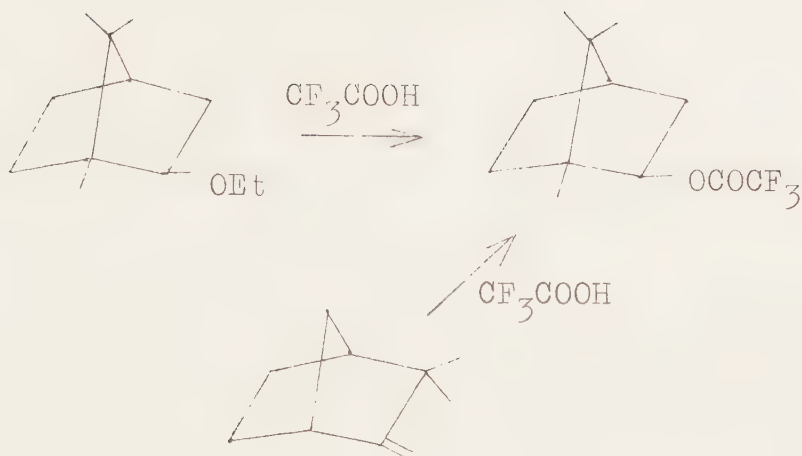
- Pour des intervalles de temps sensiblement égaux, sans anhydride, on obtient pour l'acétate obtenu à partir de l'éther 62 % de racémisation et 76 % pour l'acétate obtenu à partir du camphène.

Avec anhydride, les résultats ne correspondent pas à des temps égaux, mais nous avons vu que le facteur temps intervenait peu dans la racémisation de l'acétate dans le milieu. On obtient 63 % de racémisation à partir de l'éther et 75 % à partir du camphène.

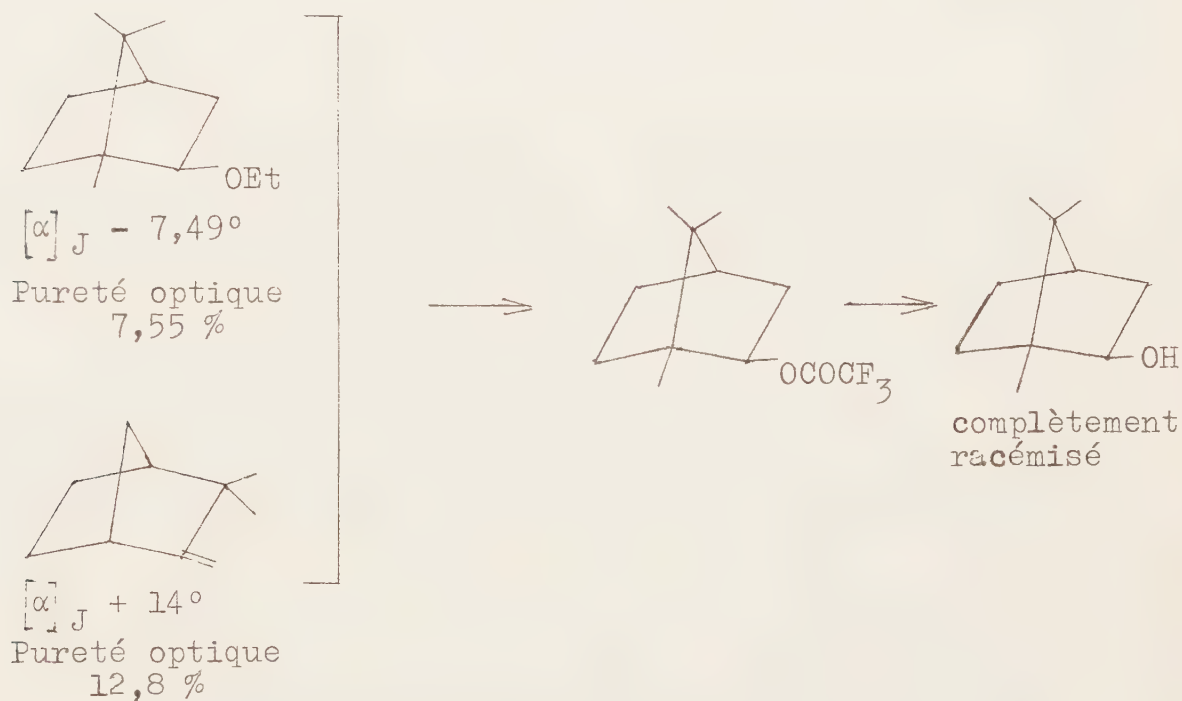
Ainsi, dans les deux cas, le camphène se racémise davantage que l'éther. La différence moyenne est de 13 %, cet écart n'est pas très important. On peut ainsi admettre l'existence de deux intermédiaires peu différents dans les deux réactions : acétolyse de l'éther et addition d'acide acétique au camphène.

Remarque :

Deux des réactions précédentes ont été effectuées dans l'acide trifluoroacétique utilisé comme solvant.



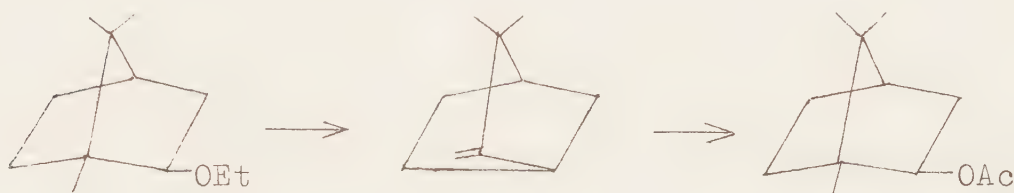
Les réactions s'effectuent sans acide perchlorique, on obtient dans les deux cas, à partir du trifluoroacétate, un alcool complètement racémisé.



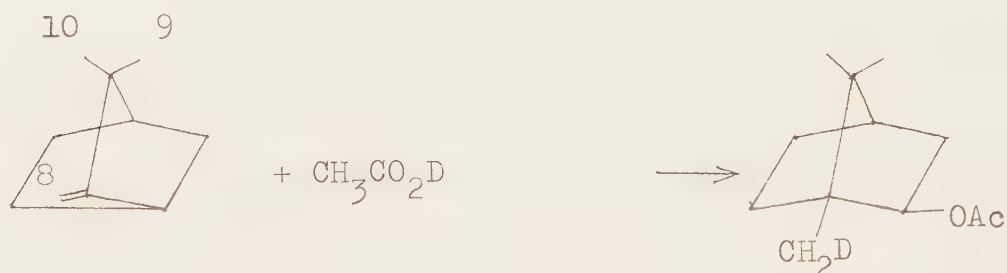
Dans l'acide trifluoroacétique, l'éther isobornylique et le camphène se comportent donc encore de la même manière.

B - DEUTERATION DES PRODUITS DE LA REACTION

Dans l'acétolyse de l'éther isobornylique on récupère, en plus de l'acétate d'isobornyle, 6 % de camphène. Ce carbure a été identifié par son spectre infrarouge. On pourrait alors se demander si la réaction ne consiste pas en une élimination, suivie d'une addition d'acide acétique au camphène. On aurait ainsi le schéma suivant :



Il était intéressant d'étudier la réaction, en remplaçant l'acide acétique par un acide deutéré $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$. Dans ces conditions, la deuxième réaction s'écrirait



Nous avons donc été amené à étudier l'addition d'acide acétique deutéré au camphène. On remarque alors très facilement que l'acétate d'isobornyle obtenu contient beaucoup plus d'un atome de deutérium. D'autre part, ce n'est pas seulement le méthyle 8 qui contient du deutérium, mais aussi les méthyles 9 et 10.

Nous avons également constaté que l'acétate d'isobornyle obtenu par l'acétolyse de l'éther en milieu deutéré, contenait aussi beaucoup plus d'un atome de deutérium. De même, l'échange isotopique se produira si on laisse un acétate d'isobornyle non deutéré dans un milieu deutéré. Ces faits s'expliquent facilement par le tableau IX. Ils n'avaient jamais été observés jusqu'ici à notre connaissance. Ils complètent les observations de COREY sur les échanges de carbone 14.

Méthodes d'étude et résultats

Les réactions dans l'acide acétique deutéré ont été effectuées en présence d'anhydride acétique (avec une concentration en acide perchlorique égale à 10^{-2} mole/l).

La deutération des différents acétates d'isobornyle obtenus a été déterminée par deux méthodes.

a) - Spectroscopie de R.M.N.

Les spectres de l'acétate d'isobornyle deutéré sont déterminés dans CCl_4 et dans le benzène.

- Le spectre de R.M.N. de l'acétate d'isobornyle dans CCl_4 est connu⁽³¹⁾.

- Les méthyles 8, 9 et 10 donnent deux signaux :

un signal comprenant environ 6 protons à 0,82 ppm

un signal comprenant environ 3 protons à 0,97 ppm.

- Le signal du méthyle du groupement acétate est à 1,93 ppm.

- Le spectre de R.M.N. de l'acétate d'isobornyle dans le benzène est sensiblement différent (fig. 1).

- Les méthyles 8, 9 et 10 donnent trois signaux à 0,72, 0,85 et 0,99 ppm.

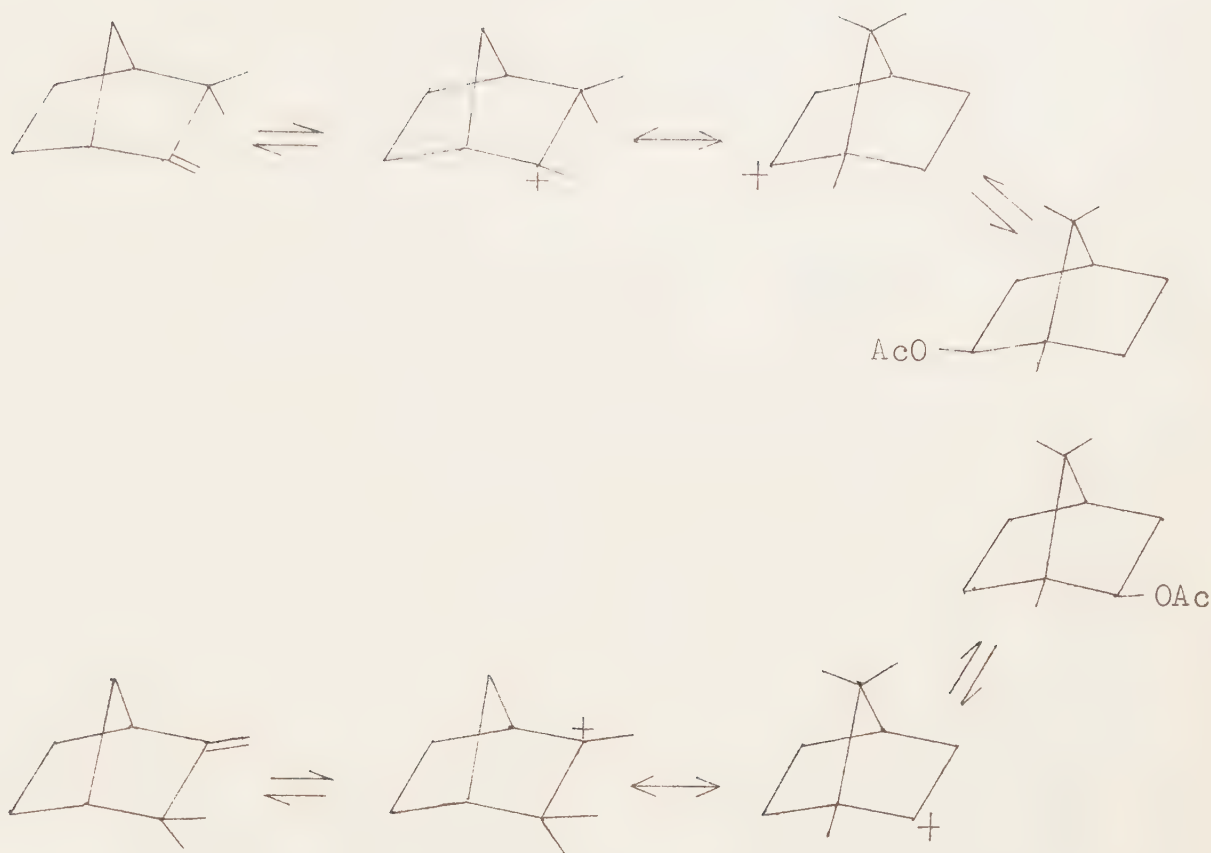


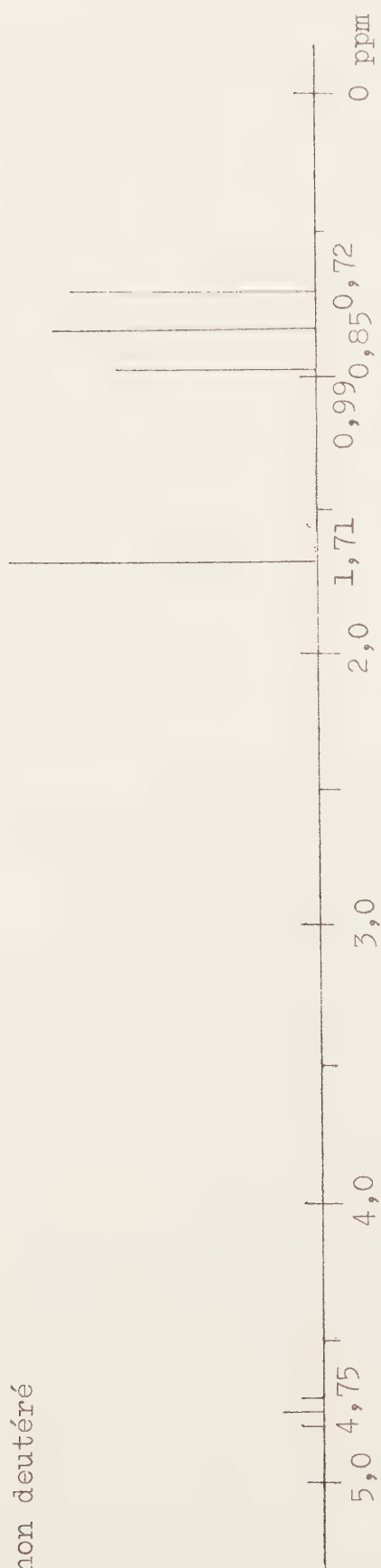
TABLEAU IX

- Le signal du méthyle du groupement acétate est à 1,71 ppm
- Il apparaît un triplet centré à 4,75 ppm qui correspond au proton en α du groupement acétate.

Les spectres de R.M.N. fournissent surtout des renseignements qualitatifs. Les spectres les plus utilisables sont ceux déterminés dans le benzène où les méthyles 8,9 et 10 sortent séparément.

L'examen des spectres dans CCl_4 et dans le benzène montre que le méthyle du groupement acétate n'est pas touché par la deutération (ce qui était attendu), seuls les méthyles 8,9 et 10 sont deutérés.

non deutéré



deuté

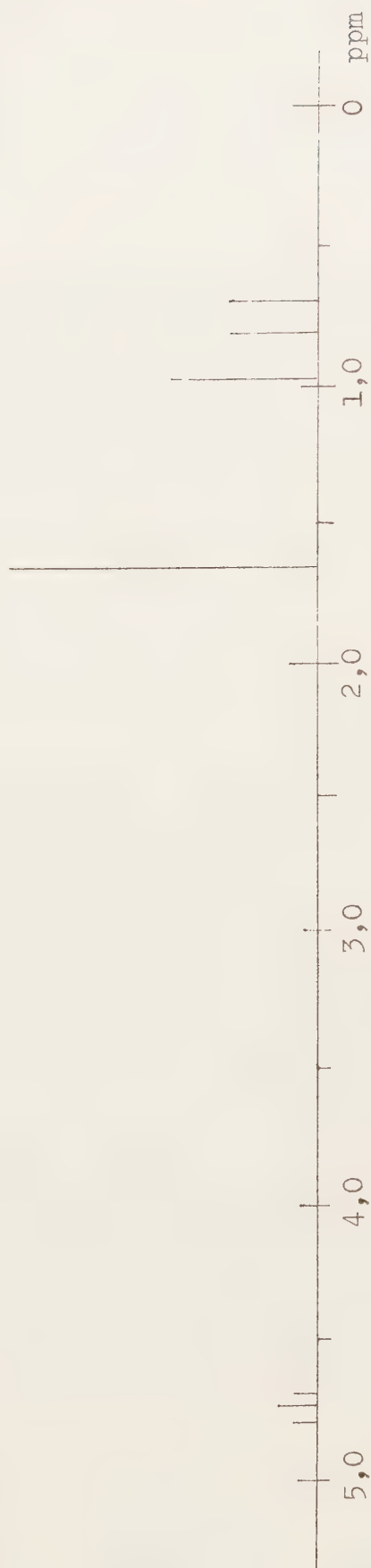


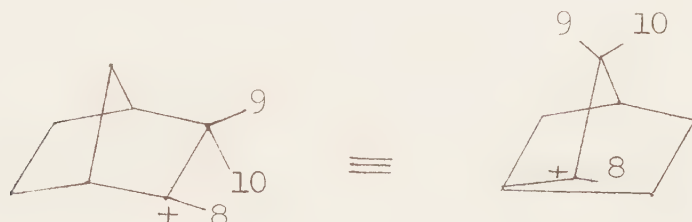
FIGURE 1

Spectres de R.M.N. de l'acétate d'isobornyle dans C_6H_6

- dans CCl_4 le signal à 6 protons est très diminué

- dans le benzène, les deux premiers signaux (0,72 et 0,85 ppm) sont très diminués, le troisième (0,99 ppm) l'est nettement moins (fig. 1).

Il en résulte, d'après les travaux de COREY sur la racémisation du camphène, que le signal le moins deutéré correspond au méthyle 10 endo (0,99 ppm)

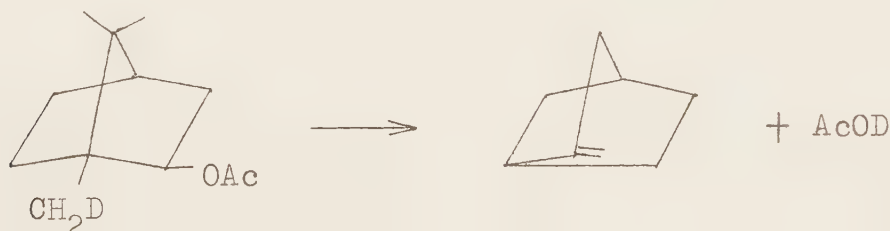


On ne peut pas différencier les méthyles 8 et 9 bien que, dans les acétates obtenus à partir de l'éther et du camphène, ils ne soient pas également deutérés.

Sur les spectres déterminés dans le benzène et dans CCl_4 , on observe la deutération la plus forte sur l'acétate obtenu à partir du camphène et la deutération la moins forte par échange isotopique de l'acétate.

b) - Spectrographie de masse

Les spectres obtenus par cette technique fournissent des renseignements globaux. On détermine le nombre d'atomes de deutérium présents dans chaque acétate d'isobornyle deutéré. Ce nombre est sous-estimé, car pendant l'obtention du spectre, il y a départ d'acide acétique deutéré.



En outre, si l'on compare les réactions qui conduisent aux acétates deutérés, on remarque que le camphène doit fournir un acétate ayant au moins un deutérium en plus. En effet, cet ester résulte d'une addition au camphène, les autres étant fournis par une réaction de substitution.

A partir des spectres de masse, il est également possible de calculer le pourcentage de molécules possédant 0, 1, 2 etc... atomes de deutérium. Les résultats figurent dans le tableau X.

Les valeurs indiquées sont en accord avec les résultats qualitatifs des spectres de R.M.N. Le nombre de deutériums présents dans l'acétate obtenu à partir du camphène est supérieur au nombre de deutériums présents dans les acétates obtenus à partir de l'éther ou par échange isotopique de l'acétate.

A partir du camphène, aucune molécule d'ester obtenue ne possède moins d'un atome de deutérium, à partir de l'acétate d'isobornyle 19,7 % molécules ne possèdent aucun atome de deutérium.

La comparaison entre le camphène et l'éther est aussi intéressante, puisque 16,8 % des molécules d'acétate résultant de l'acétolyse de l'éther, contiennent 5 deutériums, alors que dans le produit d'addition au camphène, ce pourcentage passe à 23,8 %.

TABLEAU X

DEUTERATION COMPAREE DES DIFFERENTS ACETATES D'ISOBORNYLE OBTENUS

(temps de réaction : 15 h)

	Ether-acétate	Camphène-acétate	acétate-acétate
nombre total de protons disparus.	3,66	4,22 + 1	3,08
% de molécules contenant			
0 deutérium	5,7	0	19,7
1 -	9,2	2,6	7,5
2 -	12,4	5,0	10,5
3 -	21,4	9,9	18,4
4 -	17,3	18,4	18,4
5 -	16,8	23,8	10,6
6 -	9,5	14,1	8,2
7 -	5,2	12,6	5,0
8 -	1,4	8,9	1,3
9 -	1,0	4,7	0,5

En conclusion, les résultats de la racémisation et de la deutération montrent que les différences de comportement de l'éther isobornylique lors de l'acétolyse et du camphène, dans la réaction d'addition de l'acide acétique, sont peu importantes.

Autrement dit, l'acétolyse de l'éther isobornylique s'effectue avec réarrangements (tableau IX), mais ces réarrangements sont moins importants que ceux observés dans l'addition d'acide acétique au camphène.

La différence de comportement entre ces deux composés pourrait peut-être s'expliquer en considérant le schéma des états de transition (fig. 2).

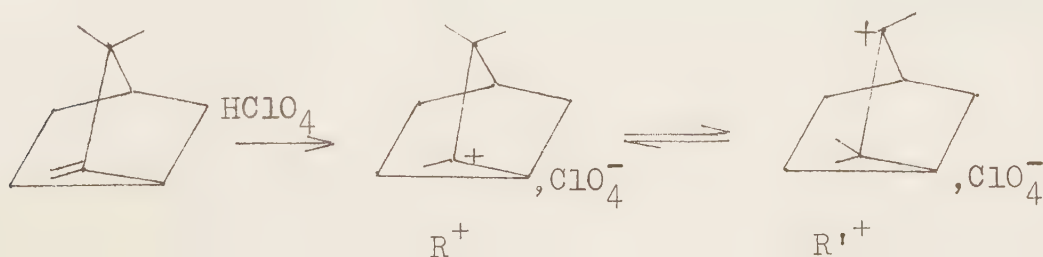
Ce schéma ne repose sur aucune valeur numérique, notamment en ce qui concerne les énergies d'activation nécessaire aux différentes réactions. Il permet cependant d'expliquer plus clairement les résultats obtenus.

Le passage du camphène à l'acétate d'isobornyle est rapide, il s'effectue par l'intermédiaire d'un ion carbonium. A partir du camphène, on peut obtenir l'acétate d'isobornyle, soit :

- sans réarrangement : un camphène dextrogyre donne un acétate lévogyre.

- avec réarrangement : un camphène dextrogyre conduit à un acétate dextrogyre.

On a vu que cette racémisation pouvait principalement s'expliquer par une migration de méthyles.



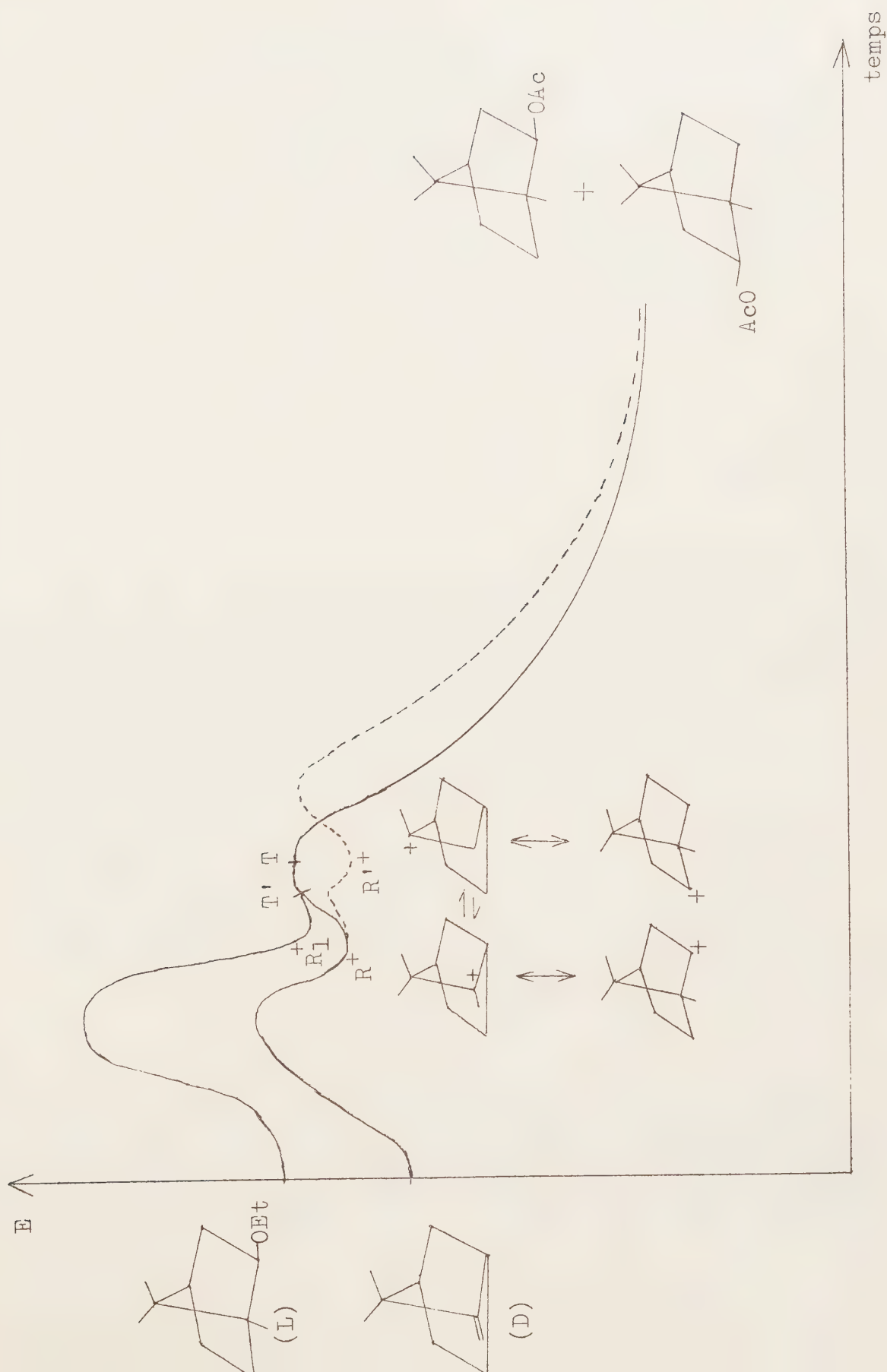


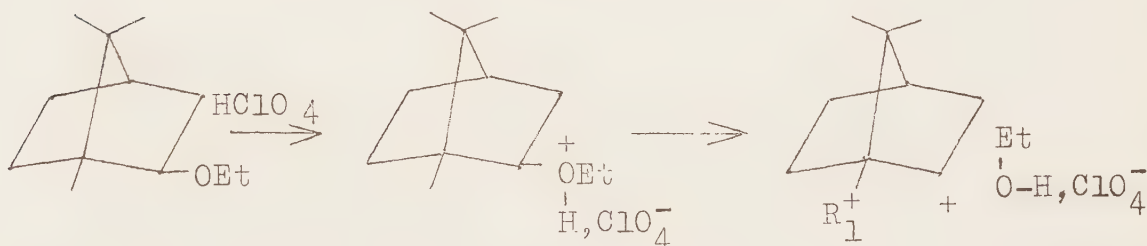
FIGURE 2

Ainsi, le passage du camphène à l'acétate d'isobornyle s'effectue par deux chemins différents. Le camphène dextrogyre donne le carbonium correspondant R^+ . Celui-ci peut donner directement l'acétate lévogyre. Mais R^+ peut aussi subir un réarrangement en donnant le carbonium inverse optique R'^+ qui conduira à l'acétate dextrogyre. Le carbonium R'^+ peut d'ailleurs aussi redonner R^+ .

L'équilibre $R^+ \rightleftharpoons R'^+$ est rapide, mais non instantané, ce qui permet au carbonium R^+ formé de donner l'acétate sans équilibration préalable en R'^+ . On explique ainsi que l'acétate récupéré ait conservé un peu de pouvoir rotatoire.

L'acétolyse de l'éther isobornylique peut également conduire à l'acétate par deux chemins différents. Mais dans ce cas, l'ion carbonium issu de la coupure de l'oxonium (formé avec l'acide perchlorique ou avec le perchlorate d'acétyle), n'est pas strictement équivalent à R^+ .

On aura, sans anhydride acétique



R_1^+ ressemble à R^+ , mais une molécule d'alcool est intercalée entre les ions R^+ et ClO_4^- . On peut concevoir que ces deux ions aient des propriétés différentes comme cela se produit souvent.

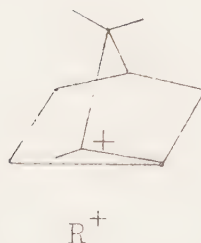
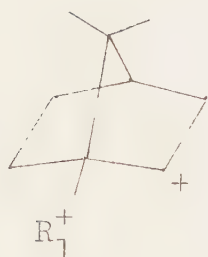
Cependant, si l'on admet le passage par un ion non classique, R_1^+ n'est pas différent de R^+ , une fois l'alcool éthylique suffisamment éloigné de R^+ .

L'acétolyse de l'éther aboutit à un point T' commun aux deux réactions (addition au camphène et acétolyse de l'éther). T' se trouve entre T et R^+ , cette position est indispensable si l'on veut expliquer la racémisation moins forte observée à partir de l'éther. L'état de transition T pourrait être représenté par une paire d'ions avec une molécule d'acide acétique plus ou moins intercalée. Bien entendu, le point T' atteint dans l'acétolyse de l'éther, le système peut évoluer soit vers T, soit vers R^+ , ce qui ramène au cas précédent.

Enfin, la racémisation de l'acétate dans les conditions de l'acétolyse peut s'expliquer par le retour à R^+ pour l'acétate lévogyre, à R'^+ pour l'acétate dextrogyre.

Le schéma précédent permet aussi d'expliquer la deutération. Celle-ci correspond au passage de l'ion R^+ au camphène. En observant la figure 2, on comprend que la deutération la plus forte ait lieu à partir du camphène et la moins forte à partir de l'acétate. Ce résultat est en accord avec ceux de la racémisation. Cependant, on voit aussi que la deutération et la racémisation sont deux phénomènes différents. La deutération passe, en partie, par la racémisation, mais le point R^+ doit être dépassé et le système doit évoluer jusqu'au camphène.

Une seconde interprétation pourrait être donnée pour le schéma de la figure 2. R_1^+ et R^+ ne diffèrent pas par la solvatation, mais par la structure, R_1^+ ayant la structure bornylique et R^+ la structure camphénique.



L'état de transition T aurait donc la structure bornylique. Cette interprétation irait à l'encontre de la théorie des ions non classiques, ceci ne nous paraît pas une raison suffisante pour l'écarter définitivement.

C - REACTIVITES COMPAREES DES ETHERS BORNyliQUES ET NORBORNyliQUES EXO ET ENDO

Dans l'introduction théorique, nous avons vu que les dérivés bornyliques et norbornyliques exo et endo se caractérisent par des réactivités différentes. Les dérivés halogénés et arylsulfonés exo subissent une solvolysé plus rapide que les endo.

Nous retrouvons ces différences de réactivités dans l'acétolysé des éthers éthyliques.

Nous avons regroupé, dans le tableau XI, les résultats obtenus pour les éthers, nous donnons à titre de comparaison quelques rapports de réactivité pour des dérivés halogénés et arylsulfonés.

Il est intéressant de comparer les résultats de la littérature à ceux obtenus pour l'acétolysé des éthers.

- Pour les dérivés halogénés et arylsulfonés, on observe un rapport de réactivité exo/endo très emportant dans la série bornylique, ce rapport est plus faible dans la série norbornylique.

TABLEAU XI

VITESSES RELATIVES COMPAREES ENTRE L'ACETOLYSE DES ETHERS
ET LA SOLVOLYSE DE DERIVES HALOGENES ET ARYLSULFONES CORRESPONDANTS A 25°

	Ethers éthyliques dans AcOH			Chlorures dans MeOH 80 % (32), (33)	Tosylates dans AcOH (34)	Brosylates dans AcOH MeOH (12) (15) (21)
	k_1	k_2	k_1 rel.	k_2 rel.		
	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{+5}$	180	$1,5 \cdot 10^{+5}$	
	$(1,5 \cdot 10^{-7})$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	
	3,5	-	$2,3 \cdot 10^{+7}$		$3,0 \cdot 10^{+8}$	
	$\approx 5 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$\approx 5 \cdot 10^{+4}$	70	≈ 100	350 440
	-	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	1

- Pour les éthers, les rapports de réactivité sont différents selon les réactions d'acétolyse considérées.

Le rapport $k_{1_{\text{exo}}} / k_{1_{\text{endo}}}$ est élevé pour les éthers bornyliques et norbornyliques, il est du même ordre de grandeur que celui trouvé dans la méthanolyse des chlorures bornyliques.

Le rapport $k_{2_{\text{exo}}} / k_{2_{\text{endo}}}$ est plus faible pour les éthers bornyliques et norbornyliques, il est du même ordre de grandeur que celui observé dans la solvolysé des dérivés norbornyliques.

L'acétolyse des éthers donne des résultats qui ne sont pas complètement en accord avec ceux déjà connus. Nous ne pouvons pas actuellement expliquer ces différences.

Cependant, on peut remarquer que les éthers endo se comportent différemment suivant l'absence ou la présence d'anhydride acétique.

En présence d'anhydride, les deux oxoniums se forment, mais la coupure de celui formé avec le perchlorate d'acétyle est prédominante. Or, on sait que le perchlorate d'acétyle est un réactif plus puissant pour l'acétolyse que l'acide perchlorique. Sans anhydride acétique, les éthers endo ne s'acétolysent que très lentement.

Pour les éthers exo, la présence ou l'absence d'anhydride se fait moins sentir, les deux oxoniums se coupent avec des vitesses sensiblement équivalentes.

En conclusion, il est essentiel de constater que les différences de réactivité, entre les éthers exo et endo, prouvent la participation. Ceci confirme les résultats de la racémisation et de la deutération.

CONCLUSION GENERALE

Au début de notre travail, nous nous étions proposé d'utiliser les résultats cinétiques et chimiques fournis par l'acétolyse des éthers pour examiner leur comportement par rapport à des dérivés halogénés ou arylsulfonés correspondants.

L'étude d'éthers non cycliques a montré que la participation de groupes voisins était peu importante dans l'acétolyse de tels composés. Cependant, la migration d'un ion hydrure a été mise en évidence à partir de l'éthoxy 2 méthyl 3 butane. Dans cette série, il serait intéressant de posséder davantage de renseignements et notamment d'étudier l'acétolyse de composés possédant un groupement aryle, en α de la fonction éther, susceptible de migrer facilement.

L'étude d'éthers bicycliques, du type bornylique et norbornylique, a mis en évidence une différence de réactivité importante entre les dérivés exo et endo. De plus, la racémisation et la deutération proviennent de réarrangements. Ces réarrangements pourraient s'expliquer par la formation intermédiaire de l'ion non classique.

Dans cette série, l'étude de la racémisation de l'éther norbornylique exo serait intéressante, elle permettrait de compléter utilement les résultats obtenus.

PARTIE EXPERIMENTALE

=====

: CHAPITRE I :

: :

=====

METHODES DE DETERMINATION DU DEGRE D'AVANCEMENT
DE LA REACTION

A - PREPARATION DES REACTIFS

1) - L'acide acétique

La qualité de l'acide acétique utilisé est très importante. La reproductibilité des résultats en dépend en grande partie. D'autre part, l'utilisation des vitesses initiales dans la détermination des différentes constantes demande un acide ne contenant aucune substance susceptible de ralentir ou d'accélérer la réaction.

L'acide commercial peut contenir des traces d'acide formique, il est laissé pendant quelques jours sur permanganate de potassium. On distille ensuite en présence de pyroacétate de bore, préparé quelques heures avant, suivant une technique décrite dans la littérature⁽³⁵⁾. L'acide obtenu contient encore une certaine quantité d'eau, évaluée par cryoscopie. On conserve uniquement les fractions telles que $F > 16,45^\circ$ (le point de fusion de l'acide acétique anhydre est $F = 16,60^\circ$).

2) - Solutions titrées d'acide perchlorique

Les solutions les plus constamment utilisées titrent environ 0,025 N. Le titre est déterminé au moyen de solutions titrées de phtalate acide de potassium obtenues par pesée du sel et dissolution dans l'acide acétique. L'indicateur coloré est le bleu de bromophénol.

Nous avons également préparé des solutions 0,5 N et 0,1 N en acide perchlorique⁽³⁶⁾. Connaissant la quantité d'eau contenue dans l'acide perchlorique, on ajoute la quantité exacte d'anhydride acétique. Le titre de ces solutions est obtenu comme précédemment.

3) - Solutions titrées d'aniline

On ajoute environ 2,5 cm³ d'aniline dans 1 litre d'acide acétique anhydre. Le titre de cette solution est déterminé par une solution titrée d'acide perchlorique en présence de violet cristallisé. Le virage est atteint quand le colorant passe du bleu-vert au vert franc.

Cette solution d'aniline n'est pas très stable, il se forme de l'acétanilide. Il est donc nécessaire de la doser avant chaque usage et de l'utiliser rapidement.

B - DOSAGE A L'ANILINE

On dose l'anhydride acétique consommée au cours du temps.



Le principe de la méthode utilisée a déjà été donné par divers auteurs⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾. La technique de dosage a été décrite dans une publication récente⁽²⁾.

C - DOSAGE A LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

La technique du dosage a été décrite récemment⁽²⁾. Cette méthode peut être utilisée pour les deux classes d'éthers, on y fait également appel pour la détermination des constantes de basicité K'.

Pour chaque éther étudié, nous allons donner les caractéristiques de la colonne utilisée, la température à laquelle on opère, ainsi que les différents temps de rétention des produits obtenus.

L'appareil utilisé pour nos déterminations est un F et M 500. Les colonnes employées ont été préalablement étalonnées. Le gaz vecteur est l'hydrogène. La surface des pics fournit le pourcentage de la réaction et le degré d'avancement.

Ethers	longueur en cm	Colonnes support	phase stationnaire	Température °C	temps de rétention en mn
Ether éthylique de l'isobornéol	160	Chromosorb W	silicoones élastomères 30	130	Camphène 1,6 Ether 4,2 Acétate d'isobornyle 8,2
	200	"	silicones fluorés	130	Camphène 0,6 Ether 2,5 Acétate d'isobornyle 12
	200	"	Carbowax 20 M	150	Ether 2,6 Acétate 9,3
	200	"	Carbowax 20 M	150	Ether 2,8 Acétate d'isobornyle 10
Ether éthylique du Bornéol	200	"	silicones fluorés	130	Ether 2,4 Acétate d'isobornyle 12
	200	"	Carbowax 20 M	100 à 180 11°/mn	Ether 4,5 Acétate de norbornyle 13
Ether éthylique du Norbornéol-2 Exo	200	"	Carbowax 20 M	100 à 180 11°/mn	Ether 5,0 Acétate de norbornyle 13
	200	"	Carbowax 20 M		

=====

: CHAPITRE II :

=====

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE ET DE BASICITE

Pour déterminer k_1 , k_2 , K et les différentes valeurs de K' , nous avons fait appel à des équations cinétiques dans lesquelles on faisait intervenir la vitesse initiale V_0 . Nous allons donner un exemple de détermination de V_0 .

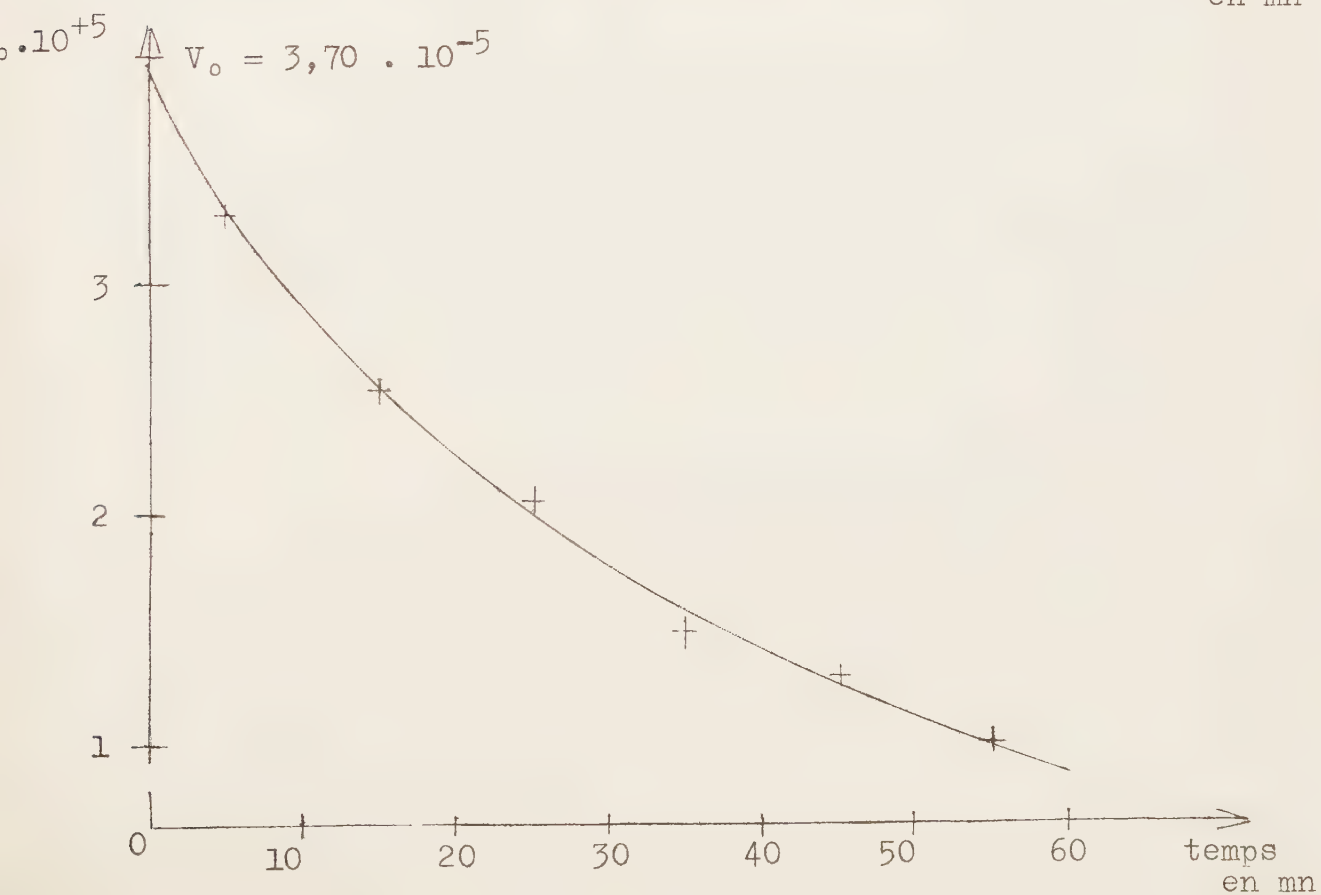
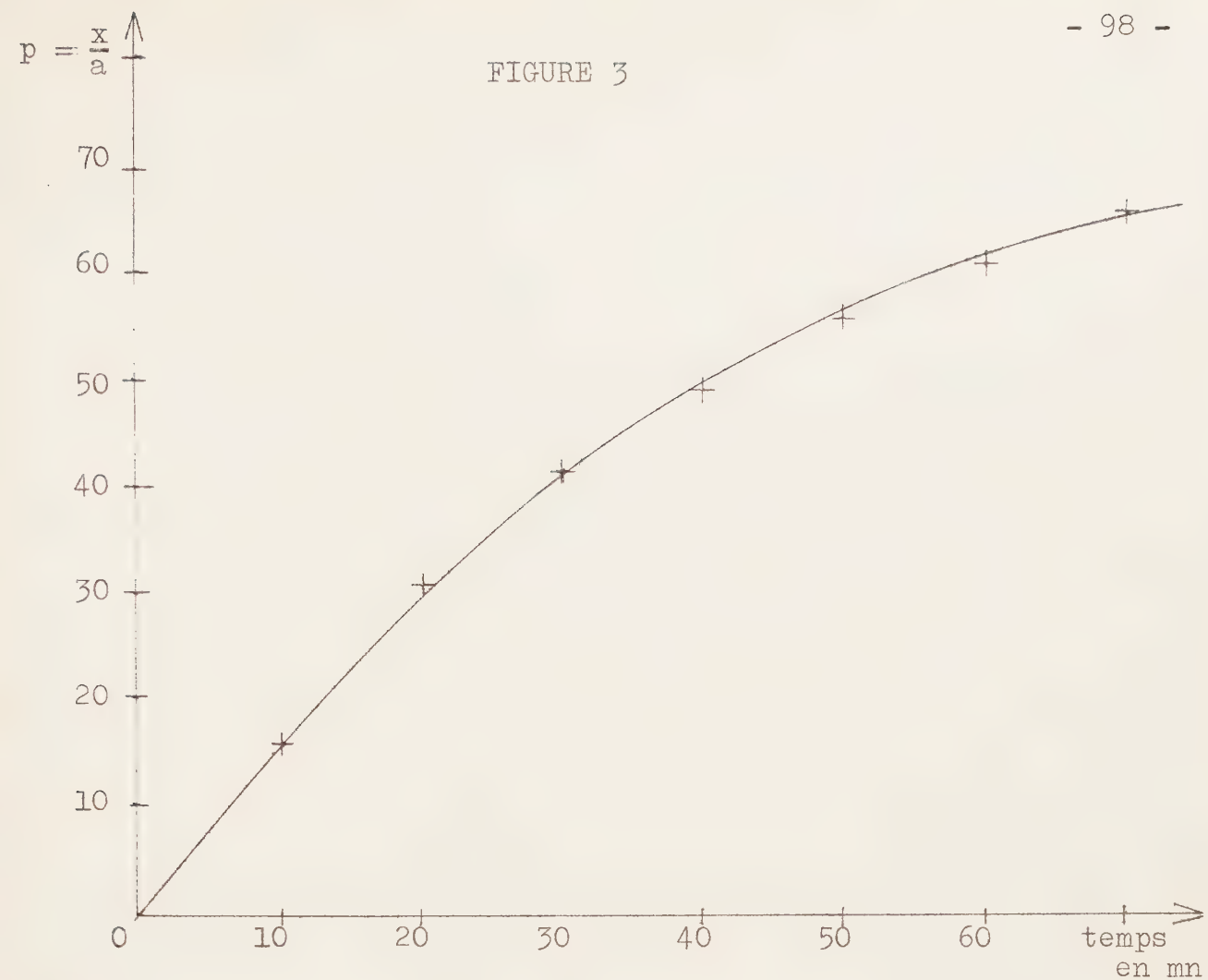
ACETOLYSE DE L'ETHER ETHYLIQUE DE L'ISOBORNEOL
(détermination de V_0).

Le dosage à l'aniline, ou à la chromatographie gazeuse conduit à la courbe de rendement expérimentale fig. 3 . A partir de cette courbe, on détermine une valeur du pourcentage corrigé $p = x/a$. La courbe de vitesse est directement déduite de la courbe de rendement.

TABLEAU XII
ETHER ETHYLIQUE DE L'ISOBORNEOL - DETERMINATION DE V_0 .

t en sec.	p	$a \frac{(1-p)}{(a-x)}$	(a-x)	$V_0 \cdot 10^5$
0	0,000	0,1138		
600	0,174	0,0940	0,0198	3,30
1200	0,308	0,0787	0,0153	2,55
1800	0,418	0,0662	0,0125	2,08
2400	0,496	0,0573	0,0089	1,48
3000	0,564	0,0496	0,0077	1,28
3600	0,616	0,0437	0,0059	0,98

FIGURE 3



Les concentrations initiales sont les suivantes :

éther	$a = 0,1138 \text{ mole.l}^{-1}$
acide perchlorique	$c = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$

La valeur de V_0 est déterminée par l'extrapolation graphique de la courbe $v = f(t)$ au temps $t = 0$.

1) - Détermination de k_2 et K

Dans les tableaux suivants, nous donnons, pour chaque éther, quelques exemples d'acétolyse.

Chaque tableau comporte la concentration initiale de l'éther a , de l'anhydride acétique b , de l'acide perchlorique catalyseur c , la valeur de la vitesse extrapolée V_0 , ainsi que le rendement de la réaction en fonction du temps. A partir des données précédentes, la détermination de k_2 et K s'effectue à l'aide de l'équation cinétique (1) mise sous la forme

$$k_2 = \frac{V_0}{a \cdot b \cdot c} + K \frac{V_0}{b \cdot c}$$

k_2 est calculé pour deux valeurs de K (0 et 10) et l'on trace $k_2 = f(K)$, l'intersection des droites ainsi obtenues fournit k_2 et K.

TABLEAU XIII



a	mole/l	0,1507	0,1224	0,2779	0,1019
b	-	0,4492	0,5218	0,2781	0,3578
c · 10 ⁺²	-	0,670	1,410	1,620	1,362
temps en sec.					
0		0	0	0	0
600		0,068	0,160	0,080	0,100
1200		0,123	0,252	0,133	0,150
1800		0,157	0,328	0,178	0,190
2400		0,183	0,394	0,216	0,232
3000		0,204	0,456	0,252	0,270
3600		0,220	0,510	0,280	0,305
V ₀ · 10 ⁺⁵		2,10	4,30	4,50	2,50
k ₂ · 10 ⁺²	K = 0	4,60	4,80	3,60	5,0
	K = 10	11,60	10,55	14,65	10,0

TABLEAU XIV

ETHOXY 3 DIMETHYL-2-2 ETHOXY-2 PROPANE		ETHOXY-1-METHYL-2 PROPANE	
BUTANE			
$(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH-CH}_3$ OEt		$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ OEt	
		$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{OEt}$ CH ₃	
a mole/l			
:	0,1133	0,1191	0,1720
:	0,1133	0,1191	0,1750
:	0,4227	0,3972	0,3256
:	0,4227	0,3972	0,5271
:	1,490	1,762	1,50
:	1,490	1,762	2,140
c . 10 ⁺²			
:			
:			
Rendement $\frac{x}{a}$			
temps en sec.			
:			
:			
:	0	0	0
:	0	0	0
:	0,091	0,072	0,063
:	0,091	0,072	0,152
:	0,144	0,113	0,264
:	0,144	0,113	0,264
:	0,182	0,146	0,152
:	0,182	0,146	0,346
:	0,204	0,173	0,183
:	0,204	0,173	0,408
:	0,218	0,195	0,208
:	0,218	0,195	0,460
:	0,226	0,213	0,229
:	0,226	0,213	0,502
:			0,050
:			0,048
V ₀ . 10 ⁺⁵	2,60	2,62	2,10
:	2,60	2,62	5,0
:			
K = 0	3,20	3,12	2,50
:	3,20	3,12	2,50
:			Valeurs approchées
K ₂ . 10 ⁺²	6,80	6,90	7,0
:	6,80	6,90	0,19
:			0,22

TABLEAU XV

ETHER ETHYLIQUE DU BORNEOL



OEt

ETHER ETHYLIQUE DU NORBORNEOL-2 ENDO



OEt

a	mole/l	0,1228	0,06855	"	0,0992	0,1300
b	-	0,3833	0,2928	"	0,4300	0,3800
c	-	0,1017	0,200	"	0,0502	0,1017
temps sec. . 10 ⁻³				Rendement	$\frac{x}{a}$	
0		0	0	"	0	0
30		0,080	0,284	"	0,043	0,076
60		0,136	0,434	"	0,074	0,140
90		0,180	0,552	"	0,104	0,190
120		0,214	0,634	"	0,130	0,228
150		0,248	-	"	0,156	0,260
180		0,280	-	"	0,181	0,286
$V_0 \cdot 10^{+7}$		4,20	4,0	"	1,80	4,0
K = 0		0,88	1,0	"	0,85	0,80
K ₂ K = 10		1,96	1,68	"	1,67	1,86

2) - Détermination de k_1 , k_2 et K

Ces différentes constantes ont été déterminées par la méthode des moindres carrés.

Pour l'éther éthylique de l'isobornéol, nous avons utilisé douze dosages, tableaux XVI et XVII. Pour chaque dosage on trace la courbe de rendement en fonction du temps, on en déduit la vitesse de la réaction pour un intervalle de pourcentage (10-20 %, 20-30 %, 30-40 % par exemple). Connaissant V et x, il est facile de calculer X, Y et Z. On détermine les trois constantes pour les douze essais, puis on élimine le 1 et le 2, le 4 et le 5, ainsi de suite jusqu'à l'obtention de valeurs correctes, tableau XVIII

Pour l'éther éthylique du norbornéol-2 Exo, cinq dosages seulement ont été utilisés, tableau XIX, la détermination de k_1 , k_2 et K a été faite au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté.

3) - Détermination de k_1 et K

La détermination de k_1 et de K s'effectue à partir de l'équation cinétique (2) mise sous la forme

$$k_1 = \frac{V_o}{a \cdot c} + K \frac{V_o}{c}$$

Deux déterminations de k_1 obtenues en donnant à K les valeurs extrêmes 0 et 10, permettent d'obtenir k_1 et K.

Les tableaux XX et XXI donnent les valeurs ayant permis de déterminer ces deux constantes.

N	7	8	9	10	11	12
a mole/l	0,4430	0,0843	0,0841	0,0842	0,0844	0,0843
b -	0,4427	0,1276	0,1438	0,4270	0,5001	0,3190
c . 10 ⁺² -	1,080	1,060	1,060	1,060	1,064	1,060
temps en sec.	Rendement p %					
0	0	0	0	0	0	0
600	21,45	16,26	20,55	17,40	15,57	11,73
1200	32,23	30,69	31,73	31,85	28,34	31,15
1800	41,09	38,71	42,92	38,26	42,86	36,04
2400	49,65	46,86	54,92	51,19	49,25	45,69
3000	55,99	-	58,99	59,23	60,51	58,60
3600	61,09	59,64	68,55	65,75	73,40	66,74

TABEAU XVII
ETHER ETHYLIQUE DE L'ISOBORNEOL

TABLEAU XVIII
ETHER ETHYLIQUE DE L'ISOBORNEOL

N = 10 entre 30 et 40 %		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
a - x	mole/l	0,0378	0,0414	0,0803	0,2342	0,2437	0,0483	0,0447	0,0456	0,0440	0,0475
c . 10 ⁺²	-	1,076	1,076	1,110	1,110	1,080	1,060	1,060	1,060	1,064	1,060
X = b - x		0,3006	0,3991	0,0804	0,2342	0,2434	0,0916	0,1044	0,3884	0,4597	0,2822
Y = $\frac{V}{c}$		0,0653	0,0787	0,0951	0,3125	0,3281	0,0716	0,0746	0,0794	0,0841	0,0811
Z = $\frac{V}{c(a-x)}$		1,727	1,901	1,184	1,334	1,346	1,482	1,669	1,741	1,911	1,707

$$\Delta = 0,1531$$

$$\Delta_1 = 0,2181$$

$$\Delta_2 = 0,1991$$

$$\Delta_3 = 0,1927$$

$$k_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta} = 1,424$$

$$k_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta} = 1,300$$

$$k_3 = \frac{\Delta_3}{\Delta} = 1,259$$

TABLEAU XIX
ETHER ETHYLIQUE DU NORBORNEOL-2 EXO

N	1	2	3	4	5
a mole/l	0,1241	0,0893	0,1517	0,1200	0,1367
b	0,4617	0,4630	0,4357	0,4750	0,4780
c . 10 ⁺²	0,759	0,632	0,692	0,691	0,691
temps en sec.	Rendement $\frac{x}{a}$				
0	0	0	0	0	0
600	0,114	0,092	0,154	0,138	0,150
1200	0,228	0,184	0,280	0,250	0,248
1800	0,332	0,263	0,372	0,336	0,322
2400	0,418	0,330	0,446	0,398	0,380
3000	0,490	0,386	0,512	0,444	0,432
3600	0,550	0,433	0,568	0,474	0,476

a mole/l	0,1138	0,1249	0,1937
c . 10 ⁺²	1,58	1,51	1,51
temps en sec.			
		Rendement $\frac{x}{a}$	
0	0	0	0
600	0,186	0,204	0,144
1200	0,360	0,344	0,228
1800	0,404	0,448	0,292
2400	0,482	0,520	0,350
3000	0,546	0,580	0,396
3600	0,607	0,630	0,434
V _o . 10 ⁺⁵	3,68	3,80	5,60
K = 0	2,04	2,01	1,91
K = 10	4,36	4,52	5,61

TABEAU XX

ETHER ETHYLIQUE DE L'ISOBORNEOL

a mole/l	0,1286	0,1880	0,1003	0,0938
c -	0,0983	0,1005	0,1008	0,0983
Temps en sec.				
0	0	0	0	0
3000	0,080	0,067	0,073	0,081
6000	0,121	0,106	0,110	0,124
9000	0,154	0,133	0,142	0,156
12000	0,181	0,151	0,167	0,183
15000	0,203	0,165	0,188	0,204
18000	0,226	0,176	0,208	0,220
$V_0 \cdot 10^{+6}$	4,9	6,80	4,15	3,9
$k_1 \cdot 10^{+4}$ K = 0	3,88	3,60	4,10	4,10
K = 10	8,86	10,40	8,20	8,0

TABEAU XXI

ETHER ETHYLIQUE DU NORBORNEOL-2 EXO

4) - Détermination des constantes de basicité K'

Les différentes valeurs de K' ont été déterminées à l'aide de l'équation cinétique (4) mise sous la forme suivante

$$K' = \frac{k_1 \cdot a \cdot c}{V_0 \cdot a'} - \frac{1 + K \cdot a}{a'}$$

Dans tous les tableaux suivants : XXII, XXIII, XXIV, XXV k_1 et K ont la même valeur

Rappelons :

$$k_1 = 2,30 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K = 1,20 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$$

Pour chaque éther ou substance basique, nous donnons deux déterminations.

a	mole . l ⁻¹	0,0780	0,0554	"	0,0611	0,0713	"	0,0740	0,0706
c	-	0,0150	0,0151	"	0,0150	0,0150	"	0,0155	0,0155
a'	-	0,0500	0,0826	"	0,0649	0,0870	"	0,0874	0,0866

temps en sec.				"		$\frac{x}{a}$			

0		0	0	"	0	0	"	0	0
600		0,136	0,124	"	0,130	0,152	"	0,142	0,140
1200		0,224	0,240	"	0,232	0,256	"	0,220	0,230
1800		0,300	0,348	"	0,322	0,344	"	0,280	0,300
2400		0,364	0,436	"	0,400	0,420	"	0,328	0,352
3000		0,418	0,506	"	0,472	0,560	"	0,372	0,393
3600		0,466	0,566	"	0,536	0,564	"	0,404	0,426

V _o . 10 ⁺⁵		1,95	1,30	"	1,52	1,75	"	2,15	2,0
K'		6,10	5,30	"	4,70	3,70	"	1,80	2,0
				"			"		

Ethersméthyliques de X = H X = pCH₃ X = pF

l'alcool benzylique



TABLEAU XXII

a	mole . l ⁻¹	0,0721	0,0682	"	0,0829	0,1118	"	0,0605	0,0676
c	-	0,0151	0,0151	"	0,0149	0,0149	"	0,0151	0,0151
a'	-	0,0670	0,0790	"	0,0667	0,1123	"	0,0578	0,0549
temps en sec.					Rendement	$\frac{x}{a}$			
0		0	0	"	0	0	"	0	0
600		0,120	0,104	"	0,132	0,122	"	0,144	0,130
1200		0,200	0,190	"	0,250	0,216	"	0,260	0,244
1800		0,272	0,272	"	0,352	0,302	"	0,368	0,344
2400		0,340	0,348	"	0,432	0,376	"	0,460	0,436
3000		0,398	0,412	"	0,498	0,442	"	0,542	0,516
3600		0,440	0,456	"	0,546	0,496	"	0,614	0,580
V _o . 10 ⁺⁵		1,75	1,50	"	1,97	2,50	"	1,45	1,50
K'		5,30	6,30	"	5,20	3,50	"	6,80	8,80
				"			"		

X = pCl X = mCl X = pBr

TABIEAU XXIII

a	mole . l ⁻¹	0,0665	0,0661	"	0,0989	0,0890	"	0,0840	0,0836
c	-	0,0151	0,0150	"	0,0150	0,0150	"	0,0152	0,0152
a'	-	0,2455	0,3400	"	0,2349	0,2255	"	0,1060	0,1122
temps en sec.									
	0	0	0	"	0	0	"	0	0
	600	0,120	0,0930	"	0,084	0,110	"	0,111	0,098
	1200	0,210	0,158	"	0,168	0,199	"	0,207	0,170
	1800	0,290	0,218	"	0,250	0,266	"	0,298	0,230
	2400	0,356	0,273	"	0,324	0,324	"	0,375	0,284
	3000	0,416	0,324	"	0,372	0,368	"	0,444	0,330
	3600	0,470	0,372	"	0,397	0,400	"	0,505	0,368
V ₀ . 10 ⁺⁵		1,52	1,20	"	1,38	1,60	"	1,65	1,54
K'		1,80	2,0	"	5,9	5,0	"	7,0	7,6

Ether éthylique
(C₂H₅)₂ O

Acétone
CH₃COCH₃

Tétraméthylène-
sulfone



TABLEAU XXIV

a	mole . l ⁻¹	0,1186	0,1165	"	0,1137	0,1094	"	0,0941	0,0753
c	-	0,0156	0,0156	"	0,0147	0,0147	"	0,0147	0,0154
a'	-	0,3088	0,2142	"	0,1142	0,0945	"	0,0838	0,1600

	temps en sec.								
	0	0	0	"	0	0	"	0	0
	600	0,010	0,018	"	0,07	0,068	"	0,076	0,067
	1200	0,019	0,0365	"	0,120	0,113	"	0,138	0,120
	1800	0,029	0,055	"	0,162	0,150	"	0,190	0,170
	2400	0,039	0,073	"	0,202	0,184	"	0,234	0,210
	3000	0,049	0,093	"	0,236	0,214	"	0,275	0,250
	3600	0,059	0,110	"	0,268	0,242	"	0,310	0,287

V ₀	. 10 ⁺⁵	0,205	0,350	"	1,7	1,8	"	1,33	0,86
K'		62,80	51,10	"	9,8	7,8	"	15,8	12,80

		eau			alcool méthylique			Alcool éthylique	
		H ₂ O			CH ₃ OH			CH ₃ CH ₂ OH	

TABLEAU XXV

=====

: CHAPITRE III :

=====

PREPARATION ET IDENTIFICATION DES ETHERS ET DES ACETATES

A - ETHERS ETHYLIQUES ET ACETATES NON CYCLIQUES

Tous les éthers non cycliques ont été préparés à partir des alcools correspondants.

A partir de l'alcool, on forme l'alcoolate de Na, soit par l'action directe du Na, soit par l'action du tert-amylate ou du tert-butylate de Na en excès dans le xylène ou dans le toluène (le solvant et l'alcoolate sont choisis en fonction de leur point d'ébullition par rapport au point d'ébullition de l'éther). A l'alcoolate de Na ainsi formé, on ajoute une quantité équimoléculaire d'iodure d'éthyle ou de sulfate neutre d'éthyle. Les éthers sont obtenus avec un rendement voisin de 50 %.

Les acétates sont préparés en faisant réagir les alcools correspondants avec de l'anhydride acétique en léger excès, dans l'acide acétique utilisé comme solvant. Parmi les composés non cycliques préparés, seul l'éthoxy 3 diméthyl-2butane est un produit nouveau .

Les constantes physiques des éthers et acétates non cycliques sont regroupées dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Ethers	Constantes trouvées	Constantes données dans la littérature
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 49,8-51^{\circ} \\ d_{20}^{20} = 0,7233 \\ n_D^{20} = 1,3642 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 51,3-51,8^{\circ} \quad (40) \\ d_4^{20} = 0,7211 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 97-98^{\circ} \\ d_{20}^{20} = 0,7717 \\ n_D^{24} = 1,3842 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 99-99,4^{\circ} \quad (41) \\ n_D^{20} = 1,3876 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OEt} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 77-78^{\circ} \\ d_{20}^{20} = 0,7350 \\ n_D^{20} = 1,3765 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 78-80^{\circ} \\ d_4^{25} = 0,7323 \quad (42) \\ n_D^{25} = 1,3739 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 110-112^{\circ} \\ d_{20}^{20} = 0,7710 \\ n_D^{24} = 1,3977 \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OEt} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 88,5-90^{\circ} \\ d_{20}^{20} = 0,7365 \\ n_D^{22} = 1,3806 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 90,5^{\circ} \\ d_4^{20} = 0,7370 \quad (43) \\ n_D^{20} = 1,3808 \end{array}$
Acétates		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OAc} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 127-127,6^{\circ} \\ d_{20}^{22} = 0,8618 \\ n_D^{22,5} = 1,3989 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 128,5-129,5^{\circ} \quad (41) \\ d_4^{25} = 0,8600 \\ n_D^{25} = 1,3932 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OAc} \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 121-121,6^{\circ} \\ d_{20}^{22} = 0,8752 \\ n_D^{22} = 1,400 \end{array}$	$\begin{array}{l} E = 124,0-124,5^{\circ} \quad (42) \\ d_4^{18} = 0,8740 \\ n_D^{25} = 1,3995 \end{array}$

B - ETHERS ETHYLIQUES ET ACETATES BICYCLIQUES

1) - Série bornylique

- L'éther éthylique de l'isobornéol est obtenu en faisant bouillir à reflux pendant plusieurs heures un mélange de camphène et d'alcool éthylique absolu en excès⁽⁴⁴⁾. La réaction est catalysée par quelques grammes d' H_2SO_4 concentré.

On obtient de la même manière l'éther optiquement actif.

- L'éther éthylique du bornéol est préparé par la méthode générale utilisée pour l'obtention des éthers non cycliques. L'addition de Na au bornéol est longue (plusieurs jours). On obtient un éther qui contient environ 30 % d'éther isobornylique.

- Séparation des éthers bornyliques et isobornyliques

On acétolyse le mélange des deux éthers sans anhydride acétique (30 g d'éthers dans 1 litre d'acide acétique contenant $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l d'acide perchlorique). Seul l'éther isobornylique (présent à l'état de produit à éliminer) subit la coupure et se transforme en acétate d'isobornyle. Les produits de la réaction sont récupérés. On les sépare facilement par distillation.

- L'acétate d'isobornyle se prépare en faisant bouillir à reflux un mélange de camphène et d'acide acétique en excès⁽⁴⁵⁾. On ajoute quelques gouttes d' H_2SO_4 pour catalyser la réaction.

2) - Série norbornylique

- L'éther norbornylique 2 exo se prépare à partir du norbornéol exo.

L'alcool est obtenu de la façon suivante.

Dans un autoclave, on condense à chaud le dicyclopentadiène à l'éthylène⁽⁴⁶⁾. Le norbornène ainsi obtenu est transformé en formiate de norbornyle exo par action de l'acide formique à chaud. On saponifie par une solution de potasse éthanolique et récupère le norbornéol exo⁽⁴⁷⁾.

A partir de l'alcool, on passe à l'acétate de norbornyle exo par action de l'anhydride acétique dans l'acide acétique.

L'acétate de norbornyle est réduit directement en éther éthylique⁽⁴⁸⁾. Cette réduction s'effectue en milieu étheré anhydre (600 cm³), par l'hydrure de lithium aluminium (19 g). On ajoute lentement (2 heures) à froid un mélange contenant 40 g (0,26 mole) d'acétate de norbornyle dissous dans 300 g d'étherate de trifluorure de bore.

L'éther du norbornéol exo est obtenu avec un rendement voisin de 30 %.

- L'éther norbornylique 2 endo se prépare par une méthode originale.

Dans un autoclave, sous pression d'azote, à 170°C, on condense 198 g (1,5 mole) de dicyclopentadiène avec 144 g (2 moles) d'éther éthyle vinylique (temps de réaction : 15 h). L'éther du norbornène 2 endo ainsi obtenu (70 g - 0,5 mole) est réduit sous pression d'hydrogène dans 300 cm³ d'alcool éthylique, en présence de nickel de Raney, en éther norbornylique 2 endo.

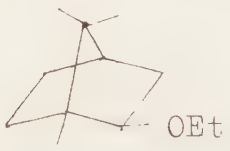
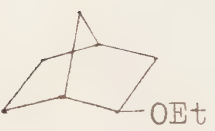
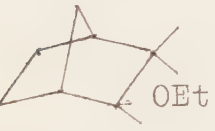
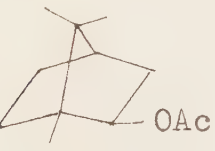
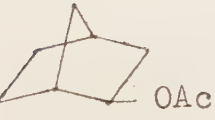
Cet éther contient environ 30 % d'éther norbornylique exo. La méthode de séparation des deux éthers est identique à celle déjà décrite pour les éthers bornyliques.

- L'acétate de norbornyle exo est un des stades intermédiaires de la préparation de l'éther exo.

3) - L'éther éthylique de l'hydrate de camphène

a été préparé selon une méthode décrite dans la littérature⁽⁴⁹⁾. A partir du camphène on prépare le chlorhydrate que l'on transforme en éther éthylique par addition d'alcool éthylique absolu en milieu basique (K_2CO_3). Il est difficile d'obtenir le produit pur. En effet, cet éther se transforme en camphène dès que l'on veut le purifier par distillation (même en opérant à de très faibles pressions). La pureté du produit ne peut pas être déterminée à la chromatographie en phase vapeur, avec toutes les colonnes utilisées l'éther se décompose. Finalement, nous avons analysé et étudié l'éther éthylique de l'hydrate de camphène par R.M.N. comme il est indiqué dans la première partie de notre exposé. Nous faisons figurer dans le tableau XXVII les constantes physiques des éthers et acétates bicycliques préparés.

TABLEAU XXVII

Ethers	Constantes trouvées	Constantes données dans la littérature
	$E = 85,5-86^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9011$ $n_D^{24,5} = 1,4556$	$E_{50} = 115-120^{\circ}$ $d^{15} = 0,9007$ $n_D = 1,4589$ (44)
	$E_{11} = 77-78^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9072$ $n_D^{24,5} = 1,4570$	$E_{20} = 97^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9008$ $n_D^{25} = 1,4555$ (50)
	$E_{16} = 45-47^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9280$ $n_D^{20} = 1,4563$	
	$E_{16} = 49-50^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9244$ $n_D^{20} = 1,4557$	
	$E_{16} = 95-97^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9413$ $n_D^{24,5} = 1,4688$	$E_{17} = 93^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9350$ (49)
Acétates		
	$E_{16} = 108,2-108,5^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 0,9908$ $n_D^{24,5} = 1,4622$	$E_9 = 88-89^{\circ}$ $d_4^{23,4} = 0,9907$ $n_D^{23,5} = 1,4619$ (51)
	$E_{15} = 73-75^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 1,0253$ $n_D^{24,5} = 1,4579$	$E_{20} = 89-90^{\circ}$ $d_4^{20} = 1,0247$ (52) $n_D^{20} = 1,4586$

ANNEXE

1) - Au cours de notre travail, nous avons souvent été amené à récupérer les produits de l'acétolyse des éthers.

Cette récupération s'effectue de la façon suivante : l'acétolyse est faite (avec ou sans anhydride acétique) sur un litre de solution. On neutralise, dans la glace, l'acide acétique par la lessive de soude ; on extrait à l'éther et récupère le ou les produits de la réaction par distillation sur une colonne à bande tournante ou à la chromatographie préparative.

2) - L'acide acétique deutéré est préparé en faisant réagir de l'eau lourde à 97,99 % sur l'anhydride acétique en léger excès, en présence d'acide perchlorique. On prépare, pour chaque essai, la quantité nécessaire d'acide deutéré utilisé pour préparer le mélange d'acétolyse.

SPECTRES DES ETHERS BICYCLIQUES

Les spectres de R.M.N. ont été déterminés sur Varian A 60.

Les spectres I.R. sur Infracord 337 Perkin-Elmer.

Spectre de R.M.N. de l'éther éthylique de l'isobornéol

Dans CCl_4 il se caractérise par :

- un triplet centré à 1,13 ppm.
- un quadruplet centré à 3,38 ppm ayant la même constante de couplage $J = 7$ cps.

Ce quadruplet est mélangé avec le signal complexe de l'hydrogène endo situé en α de la fonction éther.

- trois signaux des méthyles du cycle à 0,8-0,875 et 0,97 ppm.

- enfin, un signal à 1,7 ppm correspondant aux six protons méthyléniques du cycle.

Spectre de R.M.N. de l'éther éthylique du bornéol

Dans CCl_4 , on observe :

- un triplet centré à 1,15 ppm.
- un quadruplet centré à 3,445 ppm ayant la même constante de couplage $J = 7$ cps ; le quadruplet est mélangé avec le signal complexe de l'hydrogène exo.
- un signal correspondant aux méthyles du cycle à 0,86 ppm.

Les protons méthyléniques n'apparaissent pas nettement.

Spectre de R.M.N. de l'éther norbornylique exo

Dans CCl_4 , on observe

- un triplet centré à 3,33 ppm.
- un quadruplet centré à 1,11 ppm ayant la même constante de couplage $J = 7$ cps. Le quadruplet est mélangé avec le signal complexe de l'hydrogène endo.

Spectre de R.M.N. de l'éther norbornylique endo

Dans CCl_4 , on observe

- un triplet centré à 3,32 ppm.
- un quadruplet centré à 1,12 ppm ayant la même constante de couplage $J = 7$ cps. Le quadruplet est mélangé avec le signal complexe de l'hydrogène exo.

Les spectres de R.M.N. des deux éthers norbornyliques ne se différencient pas nettement, le spectre du mélange montre néanmoins deux triplets et deux quadruplets très proches. Dans les deux spectres, les protons méthyléniques n'apparaissent pas nettement.

Spectre infrarouge de l'éther isobornylique

(bandes principales en cm^{-1})

1005 - 1050 - 1078⁽ⁱ⁾ - 1086⁽ⁱ⁾ - 1115⁽ⁱ⁾ - 1188 - 1243 -
1300 - 1350 - 1360 - 1375 - 1400 - 1450 - 1475 - 2800 -
2875⁽ⁱ⁾ - 2950⁽ⁱ⁾ - 2975⁽ⁱ⁾ - 3015.

Spectre infrarouge de l'éther bornylique

(bandes principales en cm^{-1})

1016 - 1075 - 1092⁽ⁱ⁾ - 1125⁽ⁱ⁾ - 1170 - 1230 - 1300 - 1350 -
1365 - 1380 - 1450 - 1470 - 2875⁽ⁱ⁾ - 2950⁽ⁱ⁾ - 2975⁽ⁱ⁾.

(i) : raies intenses

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. BURWELL Jr Chem. Rev. 1954, 54, 615
- (2) A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT,
S. COFFI N'KETSIA,
J. DAUSQUE, A. KERGOMARD,
J.M. RONDIER, H. TAUTOU Bull. Soc. chim. 1966, 95
- (3) J. CHAPUT Communication personnelle
- (4) T. HIGUCHI, C.H. BARNSTEIN,
H. GHASSEIM, W. PEREZ Anal. chem. 1962, 34, 400
- (5) I.M. KOLTHOFF,
S. BRUCKENSTEIN J. amer. chem. Soc. 1956, 78, 1
- (6) L.F. BLACKWELL, A. FISCHER,
I.J. MILLER, R.D. TOPSON,
J. VANGHAN J. chem. Soc. 1964, 3588
- (7) H. TAUTOU "Problèmes de cinétique et
de corrélation dans la
coupure de quelques éthers"
Thèse 3e cycle - Clermont-Fd 1966
- (8) B. TCHOUBAR Les mécanismes réactionnels
en chimie organique
Dunod, 2e édition 1964, p 103,107
- (9) H. FELKIN, G. LE NY Bull. Soc. chim. 1957, 1169
- (10) D.J. CRAM J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 3883
- (11) A. STREITWIESER Jr Solvolytic displacement
reactions
Mac-Graw-Hill Book Co, I.N.C.
2e édition 1962, p 128-135
- (12) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER,
R. HOWE J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 376
- (13) E.J. COREY, J. CASANOVA,
P.A. VAKAKENCHERRY,
R. WINTER J. amer. chem. Soc. 1963, 85, 169
- (14) H.L. GEORING,
Ch. B. SCHEWENE J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 3516

- (15) S. WINSTEIN, B.K. MORSE,
E. GRUNWALD, H.W. JONES,
J. CORSE, D. TRIFAN,
H.J. MARCHALL J. amer. chem. Soc. 1952, 74,1127
- (16) W.R. VAUGHAN, R. PERRY Jr J. amer. chem. Soc. 1953, 75,3168
- (17) W.R. VAUGHAM, C.T. GEOTSEH,
M.M. GOODROW, C.L. WANEN J. amer. chem. Soc. 1963, 85,2282
- (18) J.D. ROBERTS, J.A. YANDEY J. amer. chem. Soc. 1953, 75,3165
- (19) C.A. BUNTON, C. O'CONNOR Chemistry and
Industry 1965, 26,1182
- (20) H.C. BROWN The transition State
The Chemical Sty
Burlington House, London, 1962
p. 146-158-176-178
- (21) H.C. BROWN, F.J. CHLOUPEK,
MIN-HOU-REI J. amer. chem. Soc. 1964, 86,1246
- (22) S. WINSTEIN J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 381
- (23) P. Von R. SCHLEYER J. amer. chem. Soc. 1963, 85, 480
- (24) P. Von R. SCHLEYER J. amer. chem. Soc. 1964, 86,1854
- (25) C.S. FOOTE J. amer. chem. Soc. 1964, 86,1853
- (26) A. MACCOLL The Transition State
The Chemical Sty
Burlington House, London, 1962
p. 166
- (27) E.S. GOLD Mechanism and structure
in organic chemistry
Holt, Rinehart and Winston
New-York 1959, p. 577, 584, 590
- (28) L.G. CANNELL, R.W. TAFT J. amer. chem. Soc. 1956, 78,5912
- (29) S. WINSTEIN, J. TAKAHASHI Tetrahedron, 1956, 2, 316
- (30) I. DOSTROVSKY, E.D. INGOLD J. chem. Soc. 1946, p.157,171
- (31) T.J. FLAUTT, W.E. ERMAN J. amer. chem. Soc. 1963, 85, 312
- (32) P. BELTRAME, C.A. BUNTON,
A. DUNLOP, D. WHITTAKER J. chem. Soc. 1964, 658

- (33) J.D. ROBERTS, W. BENNETT,
R. ARMSTRONG J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 3329
- (34) P. Von R. SCHLEYER J. amer. chem. Soc. 1965, 87, 375
- (35) W.E. EICHELBERGER,
V.K. LA MER J. amer. chem. Soc. 1933, 55, 3633
- (36) J.S. FRITZ
Acid-base Titration
in non aqueous solvents
The G. Frederick Smith
Chemical Cy 1952, p. 13
- (37) T. ELLERMINGTON,
J.J. NICHOLS Analyst, 1957, 82, 233
- (38) M.N. DAR J. indian chem. Soc. 1957, 34, 248
- (39) G. PARAVANO Chim. anal. 1953, 31, 13
- (40) A. SKRABAL, A. ZAHORKA M. 1933, 63, 3
- (41) P.G. STEVENS Am. Soc. 1932, 54, 3737
- (42) N.R. MILAS Am. Soc. 1931, 53, 230
- (43) E.J. WHITMORE, R. WITTLE,
T. POPKIN Am. Soc. 1939, 61, 1589
- (44) J. BERTRAM, H. WALBAUM J. pract. Chem. 1894, (2) 49, 1
- (45) G. VAVON
Manipulations de
chimie organique
Masson, Paris, 1946, p. 40
- (46) Organic Synthèses 1957, 37, 65
- (47) Organic Synthèses 1962, 42, 79
- (48) G.R. PETIT, T.R. KASTURI J. org. Chem. 1960, 25, 875
- (49) H. MEERWEIN, L. GERARD Ann. der Chim. 1924, 186
- (50) G. BRÜLH Ber. 1891, p. 3377
3713
- (51) V. AUWERS J. pr. 1922, 2, 108
- (52) G. COMPPA, S. BECKMANN A. 1934, 512, 172

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE -	
Les Constantes de vitesse et de basicité	10
<u>Chapitre 1</u>	
Détermination des constantes de vitesse et de basicité d'un certain nombre d'éthers	
A - Méthodes de détermination et lois de vitesse	11
B - Résultats	19
C - Discussion des résultats	22
<u>Chapitre 2</u>	
Mise au point d'une nouvelle méthode de détermination des constantes de basicité ...	
A - Introduction	24
B - Méthode cinétique	25
C - Résultats et discussion des résultats ...	27
D - Annexe	33
DEUXIEME PARTIE -	
Les réactions de participation de groupes voisins dans l'acétolyse des éthers	35
Introduction théorique	36
<u>Chapitre 1</u>	
Réactions de participation dans l'acétolyse des éthers non cycliques	59

Chapitre 2

Réactions de participation dans l'acétolyse des éthers bornyliques et norbornyliques	66
--	----

A - Taux de racémisation au cours de l'acétolyse de l'éther isobornylique ..	67
---	----

B - Deutération des produits de la réaction	76
---	----

C - Réactivités comparées des éthers bornyliques et norbornyliques exo et endo	87
--	----

Conclusion Générale	90
---------------------------	----

TROISIEME PARTIE -

Partie expérimentale	91
----------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	124
---------------------	-----

DEUXIEME THESE

"Etude de quelques aspects de la réaction photochimique".

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 10 Juin 1966

Le Doyen,

M. Roques

M. ROQUES



N° 45/66

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Clermont-Fd, le 16 JUIN 1966

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
de CLERMONT-FERRAND,

E. Lapalus



E. LAPALUS

